THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(mention SCIENCES)

par

ABRAHAM BANIEL

Licencié ès Sciences

Master of Science

1re THÈSE: Étude de l'oxydation du gas-oil par l'air.

2e THÈSE: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 novembre 1954 devant la Commission d'Examen:

MM. G. Champetier Président

P. Souchay, H. Normant } Examinateurs

1955

N° d'ordre 6[illegible]
Serie A - 661

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(mention SCIENCES)

par

ABRAHAM BANIEL

Licencié ès Sciences

Master of Science

1re THÈSE: Étude de l'oxydation du gas-oil par l'air.

2e THÈSE: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 novembre 1954 devant la Commission d'Examen:

MM. G. Champetier Président

P. Souchay, H. Normant } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553822_0040

A Monsieur Léon DENIVELLE

Professeur au Conservatoire National

des Arts & Métiers

Témoignage de ma profonde

gratitude

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Au souvenir de mon père

TABLE DES MATIERES

Page

I. INTRODUCTION 3

II. ESSAIS D'OXYDATION DES GAS-OILS

A - APPAREILLAGE 6

-Petite Colonne d'Oxydation
-Grande colonne d'Oxydation
-Accessoires
-Description d'un essai d'Oxydation

B - METHODES D'ANALYSE 11

-Indice d'acide (I.A.) et indice de Saponification (I.S.)
-Indice d'Hydroxyle (I.OH.)
-Indice de Peroxyde (I.P.)
-Indice d'Iode (I.I.)
-Indice de Carbonyle (I.CO.)
-Détermination de la teneur en aromatiques

C - DESCRIPTION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

DISCUSSION CRITIQUE 15

1-Matières Premières
2-Allure générale d'une Oxydation
3-Peroxydes, antioxydants et savons métalliques
4-Acides et Esters
5-Groupements Carbonyles doubles liaisons et Groupements Hydroxyles
6-Fraction Aqueuse

D - CARACTERES DES PRODUITS D'OXYDATION 31

1-Acides Carboxyliques et Esters
2-Acides Libres
3-Huiles neutres
4-Bilans de Saponification

E - ETUDE DE LA VITESSE D'OXYDATION 52

-Notation et Données
1-Oxydations à 120°-125°C
2-Oxydations à 130°-135°C
-Conclusion

.../.

Page

III. OXYDATIONS DES GAS-OILS A L'ECHELLE DE L'INSTALLATION-PILOTE

A - DESCRIPTION GENERALE 60

-Appareillage
-Mode opératoire

B - LA VITESSE D'OXYDATION FONCTION DE L'AGITATION ET DU DEBIT D'AIR 63

-Technique d'expérimentation et d'analyse
-Résultats expérimentaux
-Valeurs Calculées
-Dis cussion des résultats

IV. APPLICATION DES REACTIONS D'OXYDATION HYDROPEROXYDES ET DERIVES SULFONES 74

V. C O N C L U S I O N 78

B I B L I O G R A P H I E 81

ETUDE DE L'OXYDATION DU GAS-OIL PAR L'AIR

I. INTRODUCTION

Les composés qui prennent naissance par l'oxydation d'un hydrocarbure liquide ou d'un mélange d'hydrocarbures, sont très variés et souvent de constitution complexe, même si l'hydrocarbure est de constitution simple et de poids moléculaire relativement bas, comme le dodécane, par exemple.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer la formation des divers produits d'oxydation. Les acides gras, faciles à mettre en évidence, en sont généralement le sujet principal.

Nous dirons quelques mots de toutes ces théories qui apparaissent explicitement ou implicitement dans les publications scientifiques et industrielles. Mais nous n'avons retenu, comme hypothèse de travail, que l'une d'entre elles, exposée récemment par C.E. Frank (1) et qui fait intervenir les conceptions modernes sur les réactions en chaîne.

Les théories anciennes se basant sur le fait que les alcools, les aldéhydes et les hydrocarbures éthyléniques sont plus facilement oxydables que les hydrocarbures saturés admettent que l'oxygène peut directement réagir avec eux, surtout en présence de catalyseurs. Chaque théories implique

.../.

donc la formation dans une première phase de l'un ou l'autre de ces corps, considéré comme fondamental.

En fait, divers corps dont la formation intermédiaire a été proposée, n'ont jamais pu être isolés . L'interprétation des résultats décrits dans la littérature chimique est fréquemment erronnée par suite des idées préconçues des auteurs quant au mécanisme des réactions; c'est la raison pour laquelle les imprécisions et les contradictions abondent dans ce domaine.

Pour la théorie moderne, l'action de l'oxygène sur les hydrocarbures aliphatiques se manifeste tout d'abord par la formation d'hydroperoxydes, soit que l'oxygène se comporte comme un biradical :

$$R - H + \cdot O : O^{\circ} \longrightarrow R^{\circ} + \cdot O\,OH \longrightarrow R\,O\,OH$$

soit qu'il forme intermédiairement un complexe moléculaire instable ($R\,HO_2$) conduisant à l'hydroperoxyde par simple transfert interne d'un électron.

Une fois l'oxydation déclenchée, elle se poursuit :

$$R^{\circ} + O_2 \longrightarrow R\,O\,O^{\circ}$$

$$R\,O\,O^{\circ} + R\,H \longrightarrow R\,O\,OH + R^{\circ}\text{ , etc...}$$

la décomposition thermique des hydroperoxydes :

$$R\,O\,OH \longrightarrow R\,O^{\circ} + \cdot OH$$

créant des radicaux capables d'initier de nouvelles chaînes:

$$R\,H + \cdot OH \longrightarrow R^{\circ} + H_2O$$

$$R\,H + R\,O^{\circ} \longrightarrow R^{\circ} + R\,OH$$

et ainsi de compenser les blocages de chaînes par dimérisation, action d'antioxydants, etc...

En pratique, les études sur l'oxydation des mélanges d'hydro-carbures ont porté, tout d'abord, sur les hydrocarbures paraffiniques, par raison de simplicité. L'oxydation conduit à des acides gras saturés, à des acides hydroxylés, à des aldéhydes, des alcools, des esters, etc... (13). Elle a été appliquée industriellement en Allemagne (2) (14) (15) pour la production d'acides gras de C_4 à C_{25}.

Les techniques mises au point pour résoudre ces problèmes dans le cas des paraffines ne sont pas transposables à lamajorité des huiles hydrocarbonées provenant des pétroles naturels et qui contiennent des mélanges en proportions variables de composés aliphatiques à chaînes droites et ramifiées, de composés naphténiques, alkylnaphténiques et aromatiques.

De nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine par les laboratoires scientifiques et industriels russes (5, 6, 7, 8, 9, 10, 14) qui semblent appliquer couramment une technique comportant l'action d'air au-dessous de 135° sur des huiles raffinées à l'acide sulfurique ou à l'oléum. Les acides gras obtenus sont de nature complexe et contiennent de fortes proportions de lactones, d'acides hydroxylés saturés et non saturés.

La littérature américaine ne comporte guère que des brevets (11, 12) dans ce domaine, brevets souvent imprécis

qui présentent, comme la littérature russe des données fréquemment contradictoires.

C'est la raison pour laquelle nous avons abordé ces problèmes en cherchant tout d'abord à définir les conditions à réaliser pour oxyder un gas-oil par l'air, composition du gas-oil, température, catalyseurs, débit d'air, etc...

Nous avons cherché ensuite à préciser la nature des composés formés et leurs transformations pendant le traitement de l'huile oxydée en appliquant les méthodes d'analyse statistique aux données expérimentales; enfin nous avons essayé de tirer parti des hydroperoxydes formés au cours de l'oxydation pour la préparation de produits autres que les acides gras.

II. ESSAIS D'OXYDATION DES GAS-OILS

A. APPAREILLAGE

Les essais d'oxydation ont été menés dans des colonnes en verre construites dans le but de satisfaire aux exigences suivantes :

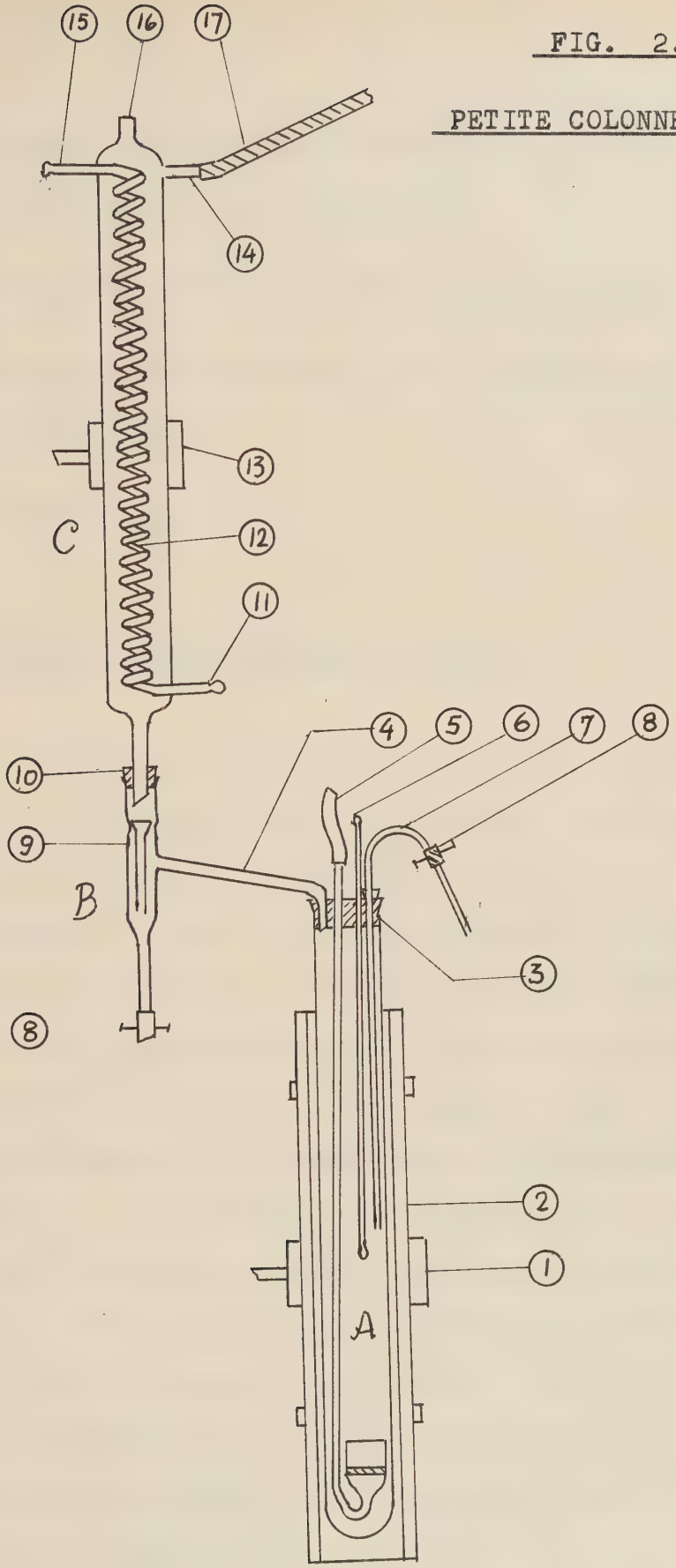
1.- Agitation assurant un contact efficace de l'huile, du catalyseur et de l'air.

2.- Alimentation constante en air finement dispersé.

3.- Chauffage et maintien du mélange réactionnel à une température voulue.

FIG. 2.

PETITE COLONNE D'OXYDATION



Echelle: 1 : 5

4.- Récupération du distillat aqueux et retour continu des huiles condensées ou entraînées.

5.- Prise facile d'échantillons pendant l'essai.

6.- Observation facile de tous les changements survenant pendant l'essai.

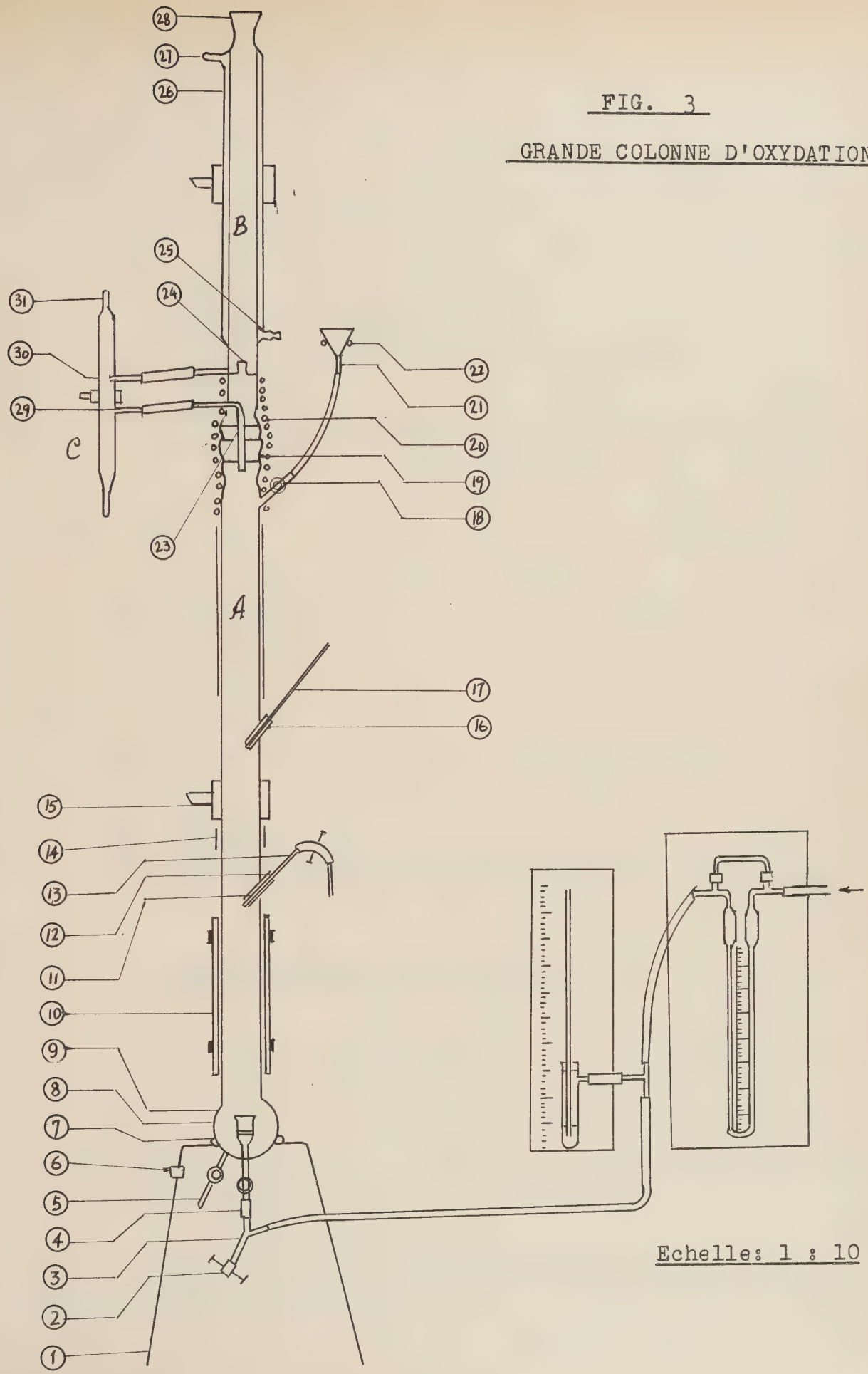
7.- Nettoyage facile.

PETITE COLONNE D'OXYDATION (Fig. 2)

Cette colonne en pyrex convient pour l'oxydation de 300 à 600 ml. d'huile. L'air est introduit par un distributeur en verre fritté de porosité moyenne, fait avec un filtre Gooch; il assure par son passage une agitation. On force les échantillons à traverser un tube aménagé dans ce but en fermant temporairement à la main la sortie des gaz. Le réfrigérant vertical à large diamètre assure la condensation des vapeurs et la séparation des gouttelettes d'huile entraînées. La couche aqueuse s'accumule dans le séparateur et la couche huileuse s'écoule constamment dans le mélange réactionnel. Le chauffage est assuré par un élément de 300 W en deux sections cylindriques serrées contre la colonne. Ces sections, toutefois, ne couvrent pas la colonne complètement; les deux fentes opposées de 30 à 40 mm. permettent l'observation facile du contenu de la colonne. Voici les détails de

FIG. 3

GRANDE COLONNE D'OXYDATION



Echelle: 1 : 10

de la Fig. 2.

A Tube de 50 mm. de diamètre, et 470 mm. de longueur.

1. Support recouvert d'amiante
2. Elément de chauffage
3. Bouchon en liège à 4 trous
4. Tube de sortie qui fait partie du séparateur B
5. Entrée de l'air
6. Thermomètre
7. Tube pour échantillons, placé à l'aide d'un petit bouchon dans le grand bouchon 3.

B Séparateur

8. Tube en chlorure de polyvinyle
9. Entonnoir
10. Bouchon en liège.

C Réfrigérant

11 ,15. Entrée et sortie d'eau de réfrigération.

13. Support
14. Sortie des gaz
16. Ouverture fermée par petit bouchon en liège
17. Tube en polyvinyle pour les gaz sortants.

GRANDE COLONNE D'OXYDATION (Fig. 3)

Les deux parties principales de l'appareil sont liées par un joint en verre. On évite tout contact entre l'huile et toute matière autre que le verre. La capacité brute est de 4 l.; on peut oxyder 1,5 à 3,5 l. à la fois.

L'entrée d'air se fait par un distributeur en verre fritté soudé au fond sphérique de la colonne. Dans le cas de

formation de précipités, ceux-ci se déposent sur les parois du fond sphérique. Deux robinets, en bas et au milieu, permettent la prise d'échantillons. Le fonctionnement ressemble à celui de la petite colonne.

Voici les détails de la Fig. 3 :

A Tube de 120 cm. de longueur et 6 cm. de diamètre

1. Trépied pour support
2. Trépied métallique sur tube en polyvinyle
3. Tube en T (verre)
4. Tube en chlorure de polyvinyle
5. Robinet (10 mm. diamètre) pour prise d'échantillon.
6. Patte
7. Anneau de trépied recouvert d'amiante
8. Filtre Gooch en verre pyrex fritté
9. Fond sphérique
10. Elément de chauffage en deux sections
11. Ouverture de 10 mm.
12. Bouchon en liège
13. Tube pour échantillonnage
14,20. Isolation en amiante
15. Recouvert d'amiante
16. Tube fermé pour thermomètre
17. Thermomètre
18,20,22. Entrée de l'huile
19. Joint de la colonne d'oxydation et du réfrigérant

B Réfrigérant de 60 cm. de longueur et 6 cm. de diamètre intérieur.

23. Tube de retour du séparateur
24. Passage des gaz de A à B, 12 mm. de diamètre
25,27. Entrée et sortie de l'eau de réfrigération
28. Sortie des gaz

C Séparateur

30. Entrée du liquide condensé
29. Sortie du liquide (à la colonne)
31. Ouverture à l'atmosphère.

ACCESSOIRES

L'air comprimé est fourni par un réservoir lié à un compresseur. La résistance de l'appareil à l'air est mesurée par un manomètre à eau pour la petite colonne et un manomètre à mercure pour la grande colonne. Les pressions sont de l'ordre de 100 cm. H_2O et 25 cm. H_g respectivement et les manomètres indiquent en même temps la régularité du courant d'air ainsi que la tendance du distributeur à se boucher.

La quantité d'air est mesurée par un fluomètre calibré.

La température est réglée à l'aide d'un transformateur variable.

DESCRIPTION D'UN ESSAI D'OXYDATION

On utilise un gas-oil dont 96 % distillent entre 200 et 300°; les 4 % restants se répartissent en têtes passant de 160 à 200° et en queues passant de 300 à 350°.

On introduit l'huile dans la colonne en laissant 25 % de l'espace au moins, pour tenir compte de l'accroissement de volume provoqué par le chauffage. On chauffe à la température désirée tout en introduisant un petit courant d'air pour l'agitation.

On retire un peu d'huile pour y dissoudre ou y disperser le catalyseur et on retourne le mélange dans la colonne. Cette technique est préférable à l'emploi des solutions, puisque les savons métalliques s'altèrent avec le temps. L'introduction

directe de morceaux de savon métallique dans la colonne est peu commode. A ce moment, on prélève le premier échantillon, on établit le courant d'air à la valeur voulue et on surveille la température pour la maintenir constante.

Le progrès de l'oxydation est jugé par l'observation des changements de couleur, de la transparence du mélange et de l'aspect du précipité, s'il y en a, du volume d'eau dans le séparateur et de l'odeur des gaz de sortie. Des déterminations d'indice acide (I.A.), d'indice de peroxyde (I.P.) et parfois d'indice de saponification (I.S.), se font au courant de l'essai et on peut avoir une idée approximative de l'évolution de l'oxydation en portant les valeurs trouvées sur un graphique.

Des échantillons prélevés à des temps connus sont gardés pour déterminations analytiques précises.

Le nettoyage de l'appareil se fait aisément à l'aide de l'alcool isopropylique. Certains précipités résistent pourtant à ce solvant, on ajoute alors un peu de HCl concentré et de méthyl isobutyl cétone ou de cyclohexanone.

B. METHODES D'ANALYSE

INDICE D'ACIDE (I.A.) ET INDICE DE SAPONIFICATION (I.S.)

Les méthodes habituelles pour les huiles végétales conviennent très bien. On peut déterminer les deux indices sur le même échantillon en procédant comme suit :

On pèse 1 g. d'huile dans un erlenmeyer de 100 ml., on ajoute 10 ml. d'isopropanol, 2 gouttes de solution de phénolphtaléïne et on titre l'acidité à l'aide de solution de KOH alcoolique N/2. On continue l'addition de cette solution jusqu'à 15 ou 20 ml. L'alcali doit être présent en excès de 200 % minimum et l'on chauffe à l'ébullition au bain-marie, sous un réfrigérant à reflux. L'excès d'alcali est titré à l'aide d'une solution N/2 de H_2SO_4.

Quand la couleur de l'huile est très foncée, la titration potentiométrique convient très bien.

Un essai à blanc doit se faire pour chaque série de déterminations.

1 ml. de solution N/2 correspond à 28.05 unités d'I.S. ou d'I.A.

INDICE D'HYDROXYLE (I. OH)

Nous employons une modification de la méthode à l'anhydride acétique-pyridine (16), qui donne des résultats toujours reproductibles, s'accordant bien avec des déterminations par des méthodes plus laborieuses.

On pèse environ 1 g. d'huile dans un flacon de 100 ml, on ajoute 1,2 à 1,5 ml d'un mélange d'anhydride acétique, pyridine 1:2 et on pèse exactement, en veillant à ce qu'il y ait un excès de 400 à 500 % d'anhydride acétique.

Le flacon est relié à un réfrigérant à air par un joint en verre et chauffé sur bain de vapeur. Au bout d'une heure

on ajoute 10 ml H_2O et on continue l'ébullition pendant 10 minutes, afin d'hydrolyser les anhydrides mixtes. Après refroidissement, le réfrigérant est rincé avec 10 ml. d'acétone et l'on ajoute 40 ml. H_2O. On titre alors avec une solution N/2 NaOH, à la phénolphtaléïne. On effectue une détermination à blanc sur une quantité approximativement égale du mélange acétylant.

Le calcul de l'I. OH. s'effectue selon la formule :

$$\text{I. OH.} = \frac{28{,}05\ (F \times A - B)}{G} + \text{I.A.}$$

F = poids du mélange acétylant.

A = ml de NaOH N/2 nécessaires pour neutraliser 1 g. du mélange acétylant (déterminé par essai à blanc)

B = ml de NaOH N/ 2 employé dans la titration.

C = poids de la prise d'essai.

INDICE DE PEROXYDE (I.P.)

On emploie une méthode iodométrique, qui consiste à titrer l'iode libéré par l'addition de KI à une solution d'huile dans un mélange de CCl_4 et d'anhydride acétique (16)

On exprime habituellement la concentration de peroxydes en mg. d'oxygène par g. Pour rendre les valeurs de cet indice directement comparables aux autres indices, nous adoptons la définition suivante :

1 mol. de peroxyde, généralement d'hydroperoxyde, équivaut à 56.000 unités, donc, 1 ml. de la solution N/10 de thiosulfate employée pour la titration correspond à

2,8 unités I.P.

INDICE D'IODE (I.I.)

On emploie la méthode de Woburn (17). Comme les valeurs sont généralement basses, il suffit de prendre 10 ml. de la solution de Woburn pour 1 g. d'huile.

Pour l'homogénéité de la notation, nous attribuons à une double liaison ou deux atomes d'iode, 56.000 unités. Notre I.I. est donc 56.000 x 10 / 253.800 = 2,2 fois l'indice couramment employé.

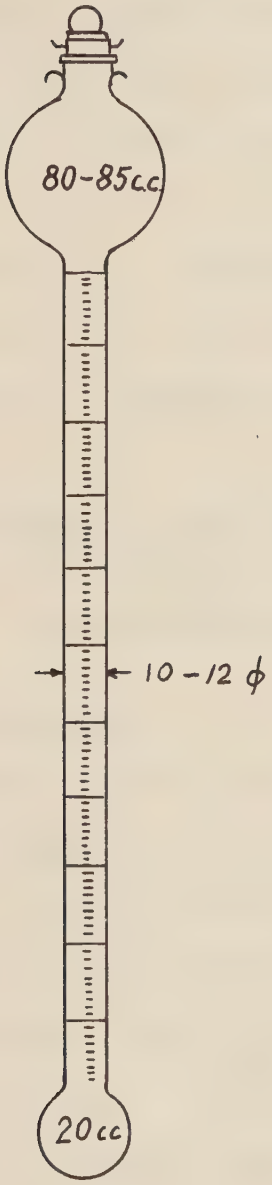
INDICE DE CARBONYLE (I.CO.)

On emploie la méthode de N.M.D. Bryant et D.M. Smith (28), qui consiste à faire agir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur les composés carbonylés. Ceux-ci sont transformés quantitativement en oximes avec libération d'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique dosable à l'alcali. Le dosage se fait cependant au potentiomètre "Titrimètre" Fischer, car l'huile dispersée tend à gêner l'observation, par suite de la modification de coloration. Les résultats sont reproductibles et on contrôle par l'acétone.

DETERMINATION DE LA TENEUR EN AROMATIQUES

On emploie la méthode de Wells - Hedric, basée sur la sulfonation des hydrocarbures aromatiques et leur extraction de l'huile étudiée, par un mélange d'acide sulfurique et d'oléum.

FIG. 1



ECHELLE : 1 : 2.5

Dans une burette spéciale (fig. 1) on introduit 20 ml. d'huile et 20 ml. d'un mélange de 80 % en volume d'acide sulfurique et 20 % d'oléum à 20 %.

On renverse, on agite bien et on renverse de nouveau; après séparation des deus couches, on fait la lecture. On répète l'opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variations.

L'accroissement de volume de la couche acide, exprimée comme pourcentage du volume initial de l'huile, est définie comme la "teneur en aromatiques" de cette huile.

C. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS

DISCUSSION CRITIQUE

1.- MATIERES PREMIERES.-

Les gas-oils employés contenaient 15 à 17 % d'aromatiques et approximativement des parties égales d'aliphatiques et de naphtènes. Les paraffines pouvant être extraites sous forme de complexes avec l'urée, ne dépassaient pas 15 %.

Le comportement variait peu avec l'origine du gas-oil. La majorité des essais a porté sur des gas-oils provenant de pétroles bruts de provenances diverses fournis par les Raffineries de Haifa.

Il est évident que les "aromatiques" tels que définis précédemment, comprennent la majorité des composés sulfurés, les non-saturés, et les phénols.

Avant l'oxydation, on soumet l'huile au raffinage sulfurique pour abaisser sa teneur en aromatiques au degré voulu. Ce raffinage a fait l'objet d'une étude approfondie, en vue de déterminer ses conditions techniques et économiques optima. Nous avons retenu un traitement par l'acide sulfurique monohydrate, à température ordinaire et pendant 15 minutes sous forte agitation; le poids d'acide est 5 % de celui de l'huile traitée. Après quoi, on laisse déposer pendant 30 minutes et on soutire les boues sulfuriques. On traite ensuite par 5 à 10 % en poids d'oléum à 20 %, à 80-90° en agitant pendant 30 minutes; on laisse déposer pendant une demi-heure, et on soutire les boues. Ce traitement est répété jusqu'à ce que la teneur en aromatiques ait atteint la valeur cherchée.

	Acide	Temp.	Teneur en Aromatiques
Avant Traitement	-	-	16,5
Trait^{t}. N° 1	5 % (H_2SO_4)	Ambiante	-
Trait^{t}. N° 2	10 % (Oléum 20%)	80-90°	13,1
" N° 3	"	"	10,0
" N° 4	"	"	6,8
" N° 5	"	"	3,5
" N° 6	"	"	0,8

L'huile désaromatisée, est débarrassée d'acidité par traitement avec 1 à 2 % de son poids d'argile activée; l'acidité finale ne dépasse pas 0,01 mg. KOH par Cm3 d'huile.

.../.

En faisant varier les quantités d'oléum mises en oeuvre pour ces traitements successifs et en réutilisant une partie des boues sulfuriques dans les opérations suivantes, on peut réaliser des économies d'acide et récupérer une partie des acides sulfoniques formés pendant ces traitements, acides qui possèdent des propriétés intéressantes. Pour les oxydations qui suivent, seules les teneurs en aromatiques présentent de l'intérêt.

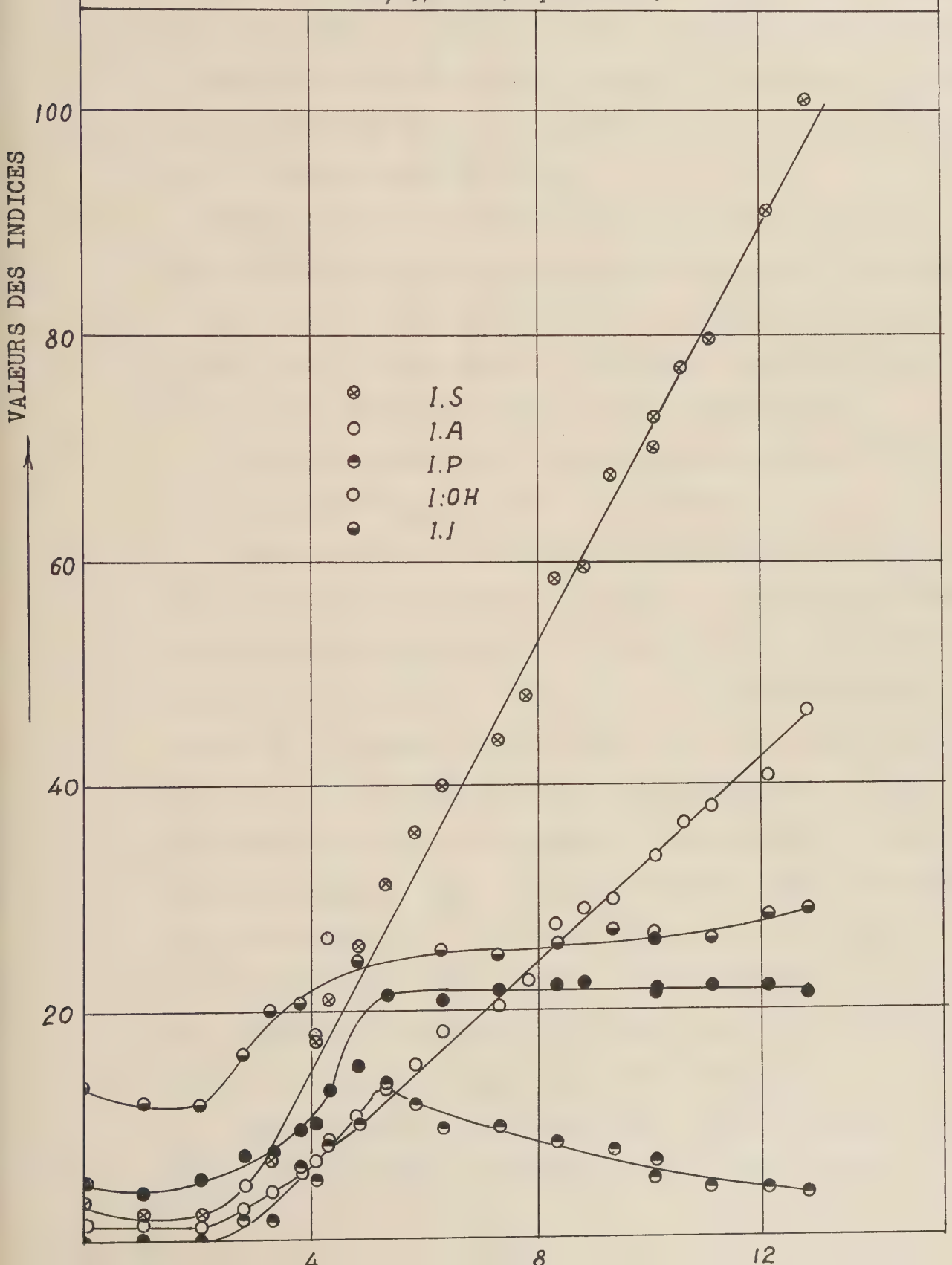
2.- ALLURE GENERALE D'UNE OXYDATION.-

L'appareil utilisé est celui que nous avons décrit précédemment. Le gas-oil, qui peut contenir des savons métalliques, est oxydé par passage d'air à débit et température constants; l'écart entre les températures extrêmes ne dépassent pas 5°. Le début de l'oxydation est marqué par un léger foncement, puis par un éclaircissement du mélange réactionnel.

Peu après, il se produit un assez fort dégagement de chaleur mis en évidence par un accroissement rapide de la température si l'on ne coupe pas le chauffage et des gouttelettes d'eau apparaissent dans le séparateur. En présence de savons métalliques, c'est à ce moment qu'un précipité commence à se former. On arrête l'oxydation, soit lorsqu'on a introduit un volume d'air calculé, soit lorsque apparaît une coloration profonde, qui indique un changement dans la nature de l'oxydation.

GRAPHIQUE No. 1

Exp. 30 Allure de l'oxydation d'un gas-oil
Teneur en aromatiques : 4,3%
Température 130°/135°C.
0,25% Ca (naphténate).



Après une oxydation, on obtient les fractions suivantes :

a) une fraction gazeuse contenant l'excès d'air, de l'eau non condensée, des vapeurs d'hydrocarbures et des produits d'oxydation volatils dont la présence se manifeste par une odeur pénétrante et des propriétés acides et réductrices vis à vis d'une solution de $KMnO_4$.

b) une fraction aqueuse recueillie comme distillat. C'est une solution dans l'eau de produits d'oxydation volatils.

c) quand des savons métalliques sont présents, il se forme un précipité floconneux se transformant parfois en masse visqueuse, qui s'accumule dans le distributeur d'air.

d) l'huile oxydée qui représente généralement plus de 90 % de la totalité des produits d'oxydation.

Nous étudions l'évolution de l'oxydation par les changements dans l'huile oxydée seulement. Du point de vue théorique l'étude de la formation de la totalité des groupements fonctionnels et de leur distribution dans les diverses fractions serait du plus haut intérêt. Mais une telle étude présente des difficultés expérimentales considérables. De plus, les travaux antérieurs ne considèrent que rarement les gaz et la fraction aqueuse; pour pouvoir profiter autant que possible de leurs résultats, il fallait adopter la même méthode d'étude. Finalement comme notre intérêt principal était l'utilisation des produits se trouvant dans l'huile oxydée, il était naturel de concentrer les efforts sur cette fraction.

L'évolution de l'oxydation est représentée par le changement des fonctions caractéristiques avec le temps.

Les chercheurs russes qui ont étudié le même problème se sont basés sur l'hypothèse que l'oxydation conduit à des acides gras,libres,estérifiés comme produits principaux et à des composés oxydés non acides comme produits secondaires. Ils ont, par suite, limité leurs mesures aux I.A. et I.S.; quelques mesures des I.I. et I.OH. ont été faites parfois sur les acides après leur séparation de l'huile oxydée.

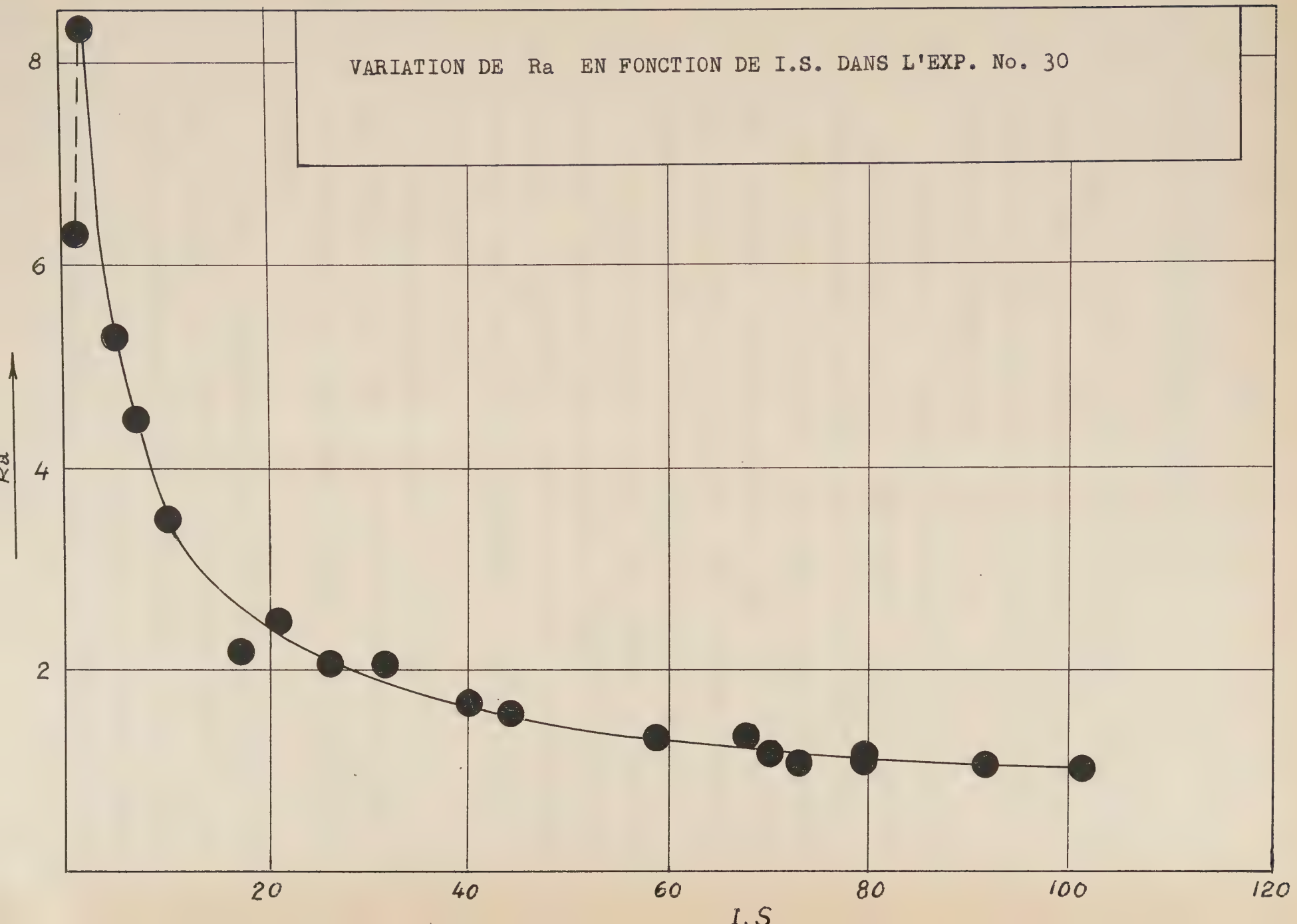
Les chercheurs justifient de cette façon de faire par le fait que l'oxydation répétée avec séparation intermittente des acides gras permet de convertir la majorité des hydrocarbures en acides gras. Or, l'étude des I.A. et I.S. ne pouvait pas fournir une représentation vraie des changements qui ont lieu pendant l'oxydation, comme le démontre l'étude du graphique N° 1 qui présente une oxydation typique d'un gas-oil contenant 4,5 % d'aromatiques, à la température de 130-135° C.

Les fonctions dont la variation avec le temps est représentée sont : I.A., I.S., I.OH., I.I., et I.P. L'indice de saponification est la somme de l'indice d'acide, représentant l'acidité libre et de l'indice d'ester représentant l'acidité liée ou un nombre équivalent de groupements hydroxylés liés. La totalité des fonctions représentées par I.S. est I.A.+ 2 I.E.

Par suite de notre définition de I.I. et I.P. tous les indices sont directement comparables.

Pour juger jusqu'à quel point on peut considérer la formation des acides comme le résultat principal de l'oxydation, considérons le terme :

GRAPHIQUE No. 2



$$R_a = \frac{I.I. + I.OH. + I.E.}{I.S.}$$

où le numérateur représente toutes les fonctions non-carboxyliques -I.E. correspondant aux hydroxyles liés- sauf les péroxydes et les carbonyles et le dénominateur la totalité des fonctions carboxyliques.

Le graphique n° 2 donne la variation de R_a en fonction d'I.S. On voit que R_a tombe au-dessous de 1, c.à.d. que les acides prédominent seulement pour des valeurs assez fortes de I.S. Donc, c'est seulement en poussant loin l'oxydation ou en extrayant seulement les acides parmi tous les produits résultant de l'oxydation, que les acides gras deviennent les produits prédominants. Si on arrêtait l'oxydation à une valeur relativement basse de I.S., par exemple 25 dans le cas représenté et si on extrayait tous les composés à fonction oxygénée ou éthylénique, avant de continuer, l'huile hydrocarbonée serait convertie principalement en produits non-acides (18).

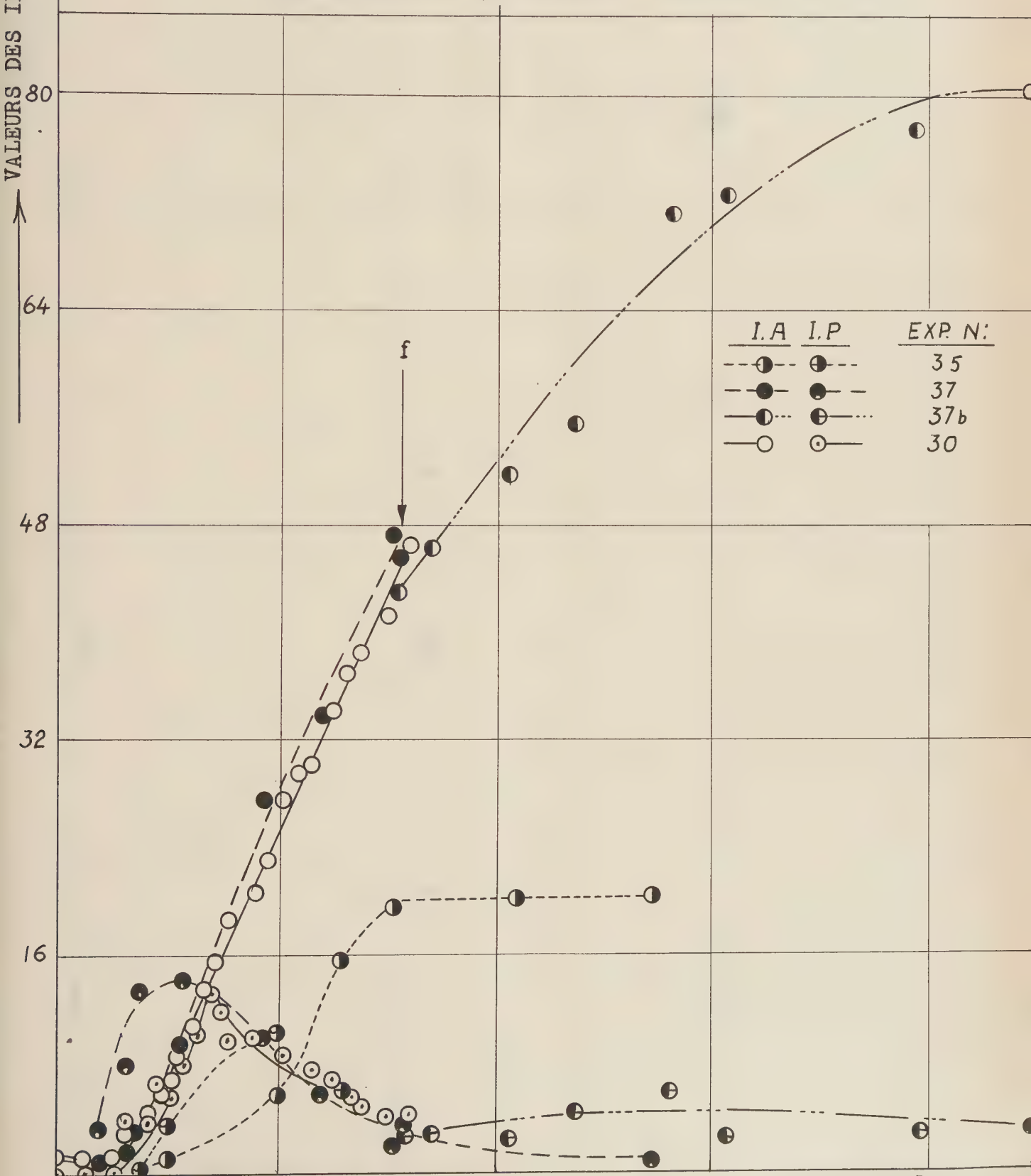
L'oxydation représentée sur le graphique n° 1 est caractéristique pour tous nos essais de laboratoire, elle représente aussi le processus à l'échelle de l'installation pilote.

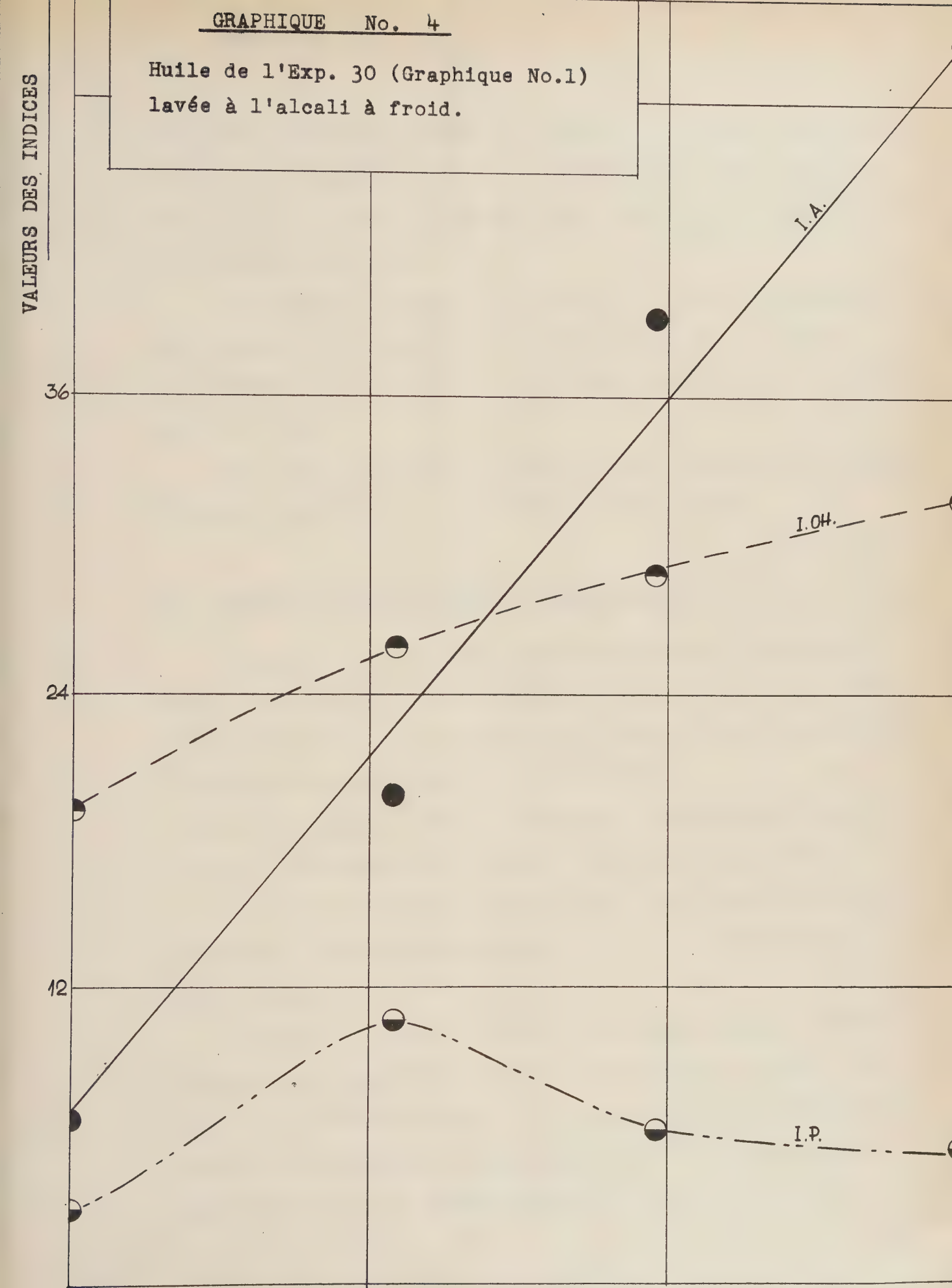
Il y a, au commencement, une période d'induction à la fin de laquelle on constate un accroissement rapide de I.A. Comme cet accroissement, dont la détermination est facile, est un aspect invariable des oxydations, on l'emploie avantageusement comme indicateur primaire de l'évolution de la

GRAPHIQUE No. 3

Exp. No. 35 Gas-oil à 4,3% d'aromatiques, 0,025% Ca (naphténate).
Exp. No. 37 Gas-oil à 2,7% d'aromatiques, 0,025% Ca (naphténate).
Exp. No. 37b 0,25% Ca (naphténate) ajouté en f.
Exp. No. 30 Gas-oil à 4,3% d'aromatiques, 0,25% Ca (naphténate).

Température de 130° à 135°C. dans tous les cas.




GRAPHIQUE No. 4
Huile de l'Exp. 30 (Graphique No.1)
lavée à l'alcali à froid.
VALEURS DES INDICES
36
24
12
I.A.
I.OH.
I.P.

réaction pendant les essais. Il suffit de prélever un échantillon à la pipette et de titrer directement. Des déterminations plus précises et variées sont faites ensuite sur les échantillons prélevés.

Les valeurs absolues et relatives des divers indices varient avec les conditions de l'oxydation et le mode de préparation du gas-oil, mais l'allure générale de la réaction reste la même.

Nous discutons dans les paragraphes suivants l'influence de divers facteurs sur la marche de l'oxydation.

3.- PEROXYDES, ANTIOXYDANTS ET SAVONS METALLIQUES

Les oxydations en phase liquide sont des réactions en chaîne (19) et les hydroperoxydes paraissent jouer un rôle fondamental dans leur maintien. Les faits suivants montrent ce rôle des peroxydes dans l'oxydation.

a) On ne connait pas de cas où une oxydation en phase liquide a lieu sans qu'on puisse déceler des peroxydes.

b) Lorsque l'oxydation se ralentit et s'arrête on constate toujours un fort décroissement de I.P. (voir graphique 3, Essai n° 35).

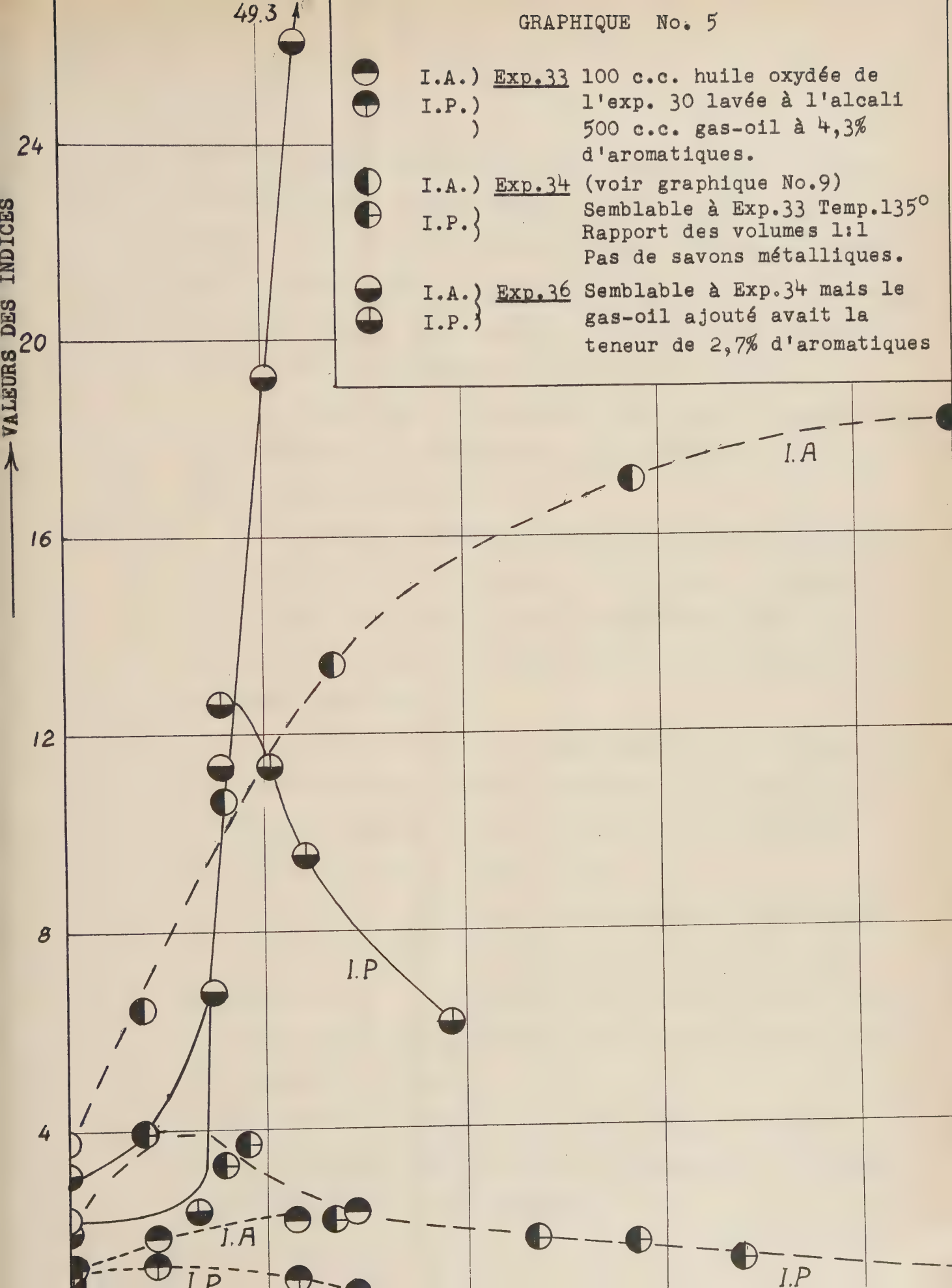
On n'observe pas de période d'induction quand l'huile contient une quantité suffisante de peroxydes: ainsi, dans l'essai n° 30 b (graphique n° 4) on a soumis à l'oxydation une huile oxydée (N° 30, graphique n° 1), puis lavée avec NaOH N/2 à froid et présentant un I.P. égal à 3,0; on

n'observe pas le moindre retard à l'oxydation. Par contre, dans l'essai n° 30 où l'huile ne contient pas de peroxyde on note une période d'induction de deux heures environ, toutes autres conditions étant identiques.

Toutefois, on ne peut pas considérer que les peroxydes interviennent seuls pour maintenir la réaction en chaîne. De nombreux essais ont montré qu'un indice de peroxydes égal à 1 est déjà suffisant pour maintenir la réaction, mais on obtient, particulièrement avec les gas-oils soigneusement purifiés, des I.P. qui vont jusqu'à 25-30. Une telle accumulation de peroxydes montre que certains d'entre-eux sont suffisamment stables pour ne pas participer à la formation de nouvelles chaînes ou pour n'y participer que dans une faible mesure.

Nous avons vérifié que les peroxydes présents dans une huile oxydée, diffèrent grandement quand à leur stabilité. C'est ainsi par exemple qu'une huile oxydée ayant un I.P. de 8, ne présente plus, après 1 h 5' de chauffage à 200° qu'un I.P. de 0,3, alors que la même huile agitée avec un excès de solution de sulfate ferreux à 55° C retient 60 % de la valeur initiale de l'I.P. Or, Kharasch (20) indique que le même traitement provoque une décomposition complète de l'hydroperoxyde de cumène. Nous pouvons donc admettre, pour fixer les idées, que les peroxydes sont de deux espèces, l'une labile dont les molécules sont sans cesse décomposées et reformées et l'autre relativement stable.

Lors de l'oxydation d'un gas-oil dont la teneur en aromatiques dépasse 2 %, la formation des groupements acides


GRAPHIQUE No. 5
I.A.) Exp.33 100 c.c. huile oxydée de
I.P.) l'exp. 30 lavée à l'alcali
) 500 c.c. gas-oil à 4,3%
d'aromatiques.
I.A.) Exp.34 (voir graphique No.9)
I.P.) Semblable à Exp.33 Temp.135°
Rapport des volumes 1:1
Pas de savons métalliques.
I.A.) Exp.36 Semblable à Exp.34 mais le
I.P.) gas-oil ajouté avait la
teneur de 2,7% d'aromatiques
VALEURS DES INDICES
49.3
24
20
16
12
8
4
I.A
I.P
I.A
I.P

ralentit après avoir atteint une certaine valeur et finalement s'arrête complètement (voir oxydation n° 35, graphique n° 3). Cet arrêt est accompagné d'un approfondissement de coloration considérable. Si on lave une telle huile avec NaOH N/2 on peut l'oxyder à nouveau, mais après un certain temps l'oxydation ralentit puis s'arrête.

Supposant que ces phénomènes sont dûs à l'interaction de peroxydes et d'antioxydants, nous avons entrepris les expériences suivantes :

a) on mélange des volumes égaux d'une huile renfermant initialement 4,3 % d'aromatiques et en cours d'oxydation (I.A. = 16; I.P. = 4,3) et de la même huile non oxydée. La réaction s'arrête rapidement et la coloration du mélange se fonce légèrement.

b) on ajoute à 100 ml. d'huile oxydée lavée à NaOH N/2, 500 cm3 d'huile non oxydée (oxydation 33, graphique N° 5): l'oxydation commence à peine et s'arrête; l'indice de peroxyde baisse et ne remonte plus.

c) on répète l'essai précédent en prenant des volumes égaux d'huile oxydée et d'huile fraîche (oxydation 34, graphique n° 5) : l'oxydation assez rapide au début, va en se ralentissant graduellement; I.P. n'atteint pas 4 avant de commencer à baisser.

d) on repète l'essai c) mais en ajoutant à l'huile oxydée une huile dont la teneur en aromatiques n'est que 2,7 % (oxydation n° 36, graphique n° 5).

Il se développe une forte oxydation. I.P. dépasse 12 et reste bien au-dessus de 4 pendant huit heures d'oxydation. Signalons, par ailleurs, les résultats de Danilovitch et Dianina (21) qui constatèrent qu'une huile dont l'oxydation ne progresse plus, peut, après traitement par une solution de soude caustique chaude, continuer à s'oxyder sans qu'il soit nécessaire d'ajouter,au préalable, une nouvelle quantité de catalyseur.

Il ressort de toutes ces expériences que le traitement alcalin semble enlever une matière qui empêche ou retarde l'oxydation et il semble possible de conclure :

a) que les huiles non-oxydées contiennent des antioxydants.

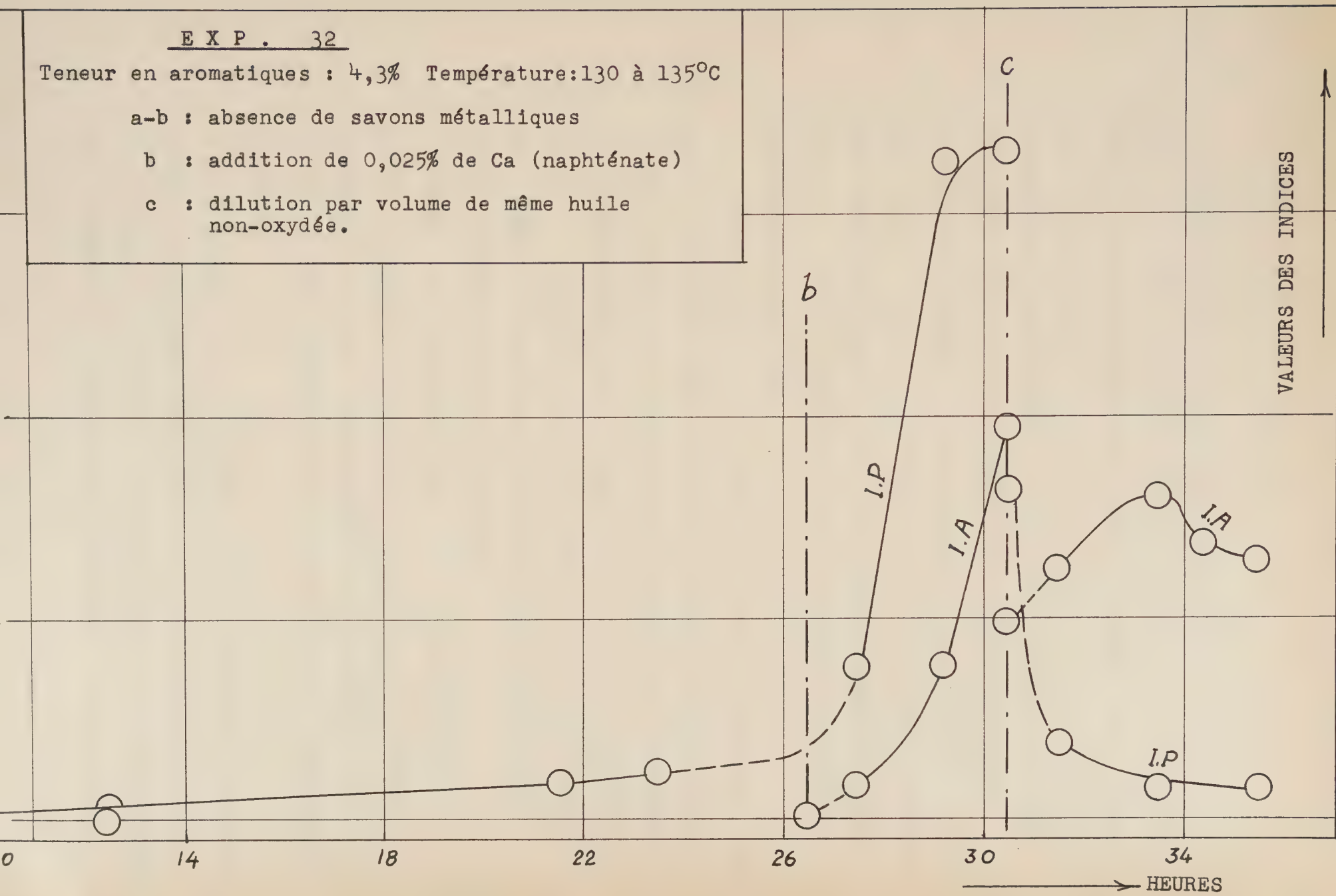
b) que la réaction d'oxydation engendre des antioxydants capables de l'arrêter complètement lorsque leur concentration devient suffisante.

c) que ces antioxydants sont de caractère acide, probablement groupement phénoliques, et se laissent éloigner plus ou moins complètement par les alcalis.

Nos expériences montrent que la formation des antioxydants est étroitement liée à la présence des hydrocarbures aromatiques. En effet, les gas-oils raffinés à fond se laissent oxyder jusqu'à des valeurs très élevées des indices d'acides et de saponification (essai 52).

La conception que l'oxydation engendre les antioxydants s'accorde bien avec les observations relatives aux effets de savons de Ca et de Mn qui sont généralement décrits dans la littérature comme catalyseurs. En effet, quand on

GRAPHIQUE No. 6



les emploie dans les proportions habituelles, c'est à dire 0,05 à 0,3 % de métal par rapport à l'huile, pratiquement la totalité du métal précipite, après une courte durée d'oxydation. C'est ainsi que dans l'essai 28 sur un gas-oil à 4,3 % d'aromatiques, additionné de 0,25 % de calcium, une prise d'échantillon prélevée après l'apparition du précipité, filtrée et extraite à l'acide chlorhydrique dilué ne decelait plus que 2,5 % de la quantité initiale de calcium. Le précipité formé est insoluble dans les solvants organiques habituels, il passe en solution après traitement préalable par un acide minéral dilué.

La présence de ces savons de Ca et Mn au début de l'oxydation réduit considérablement la période d'induction, comme on peut en juger par exemple par les essais 32, graphique 6, et 35, graphique 3, alors que ces deux essais ne diffèrent que par la présence, dans le second cas, de 0,025 % de Ca sous forme de naphténate, les périodes d'induction ont été respectivement de 26 et de 3 heures.

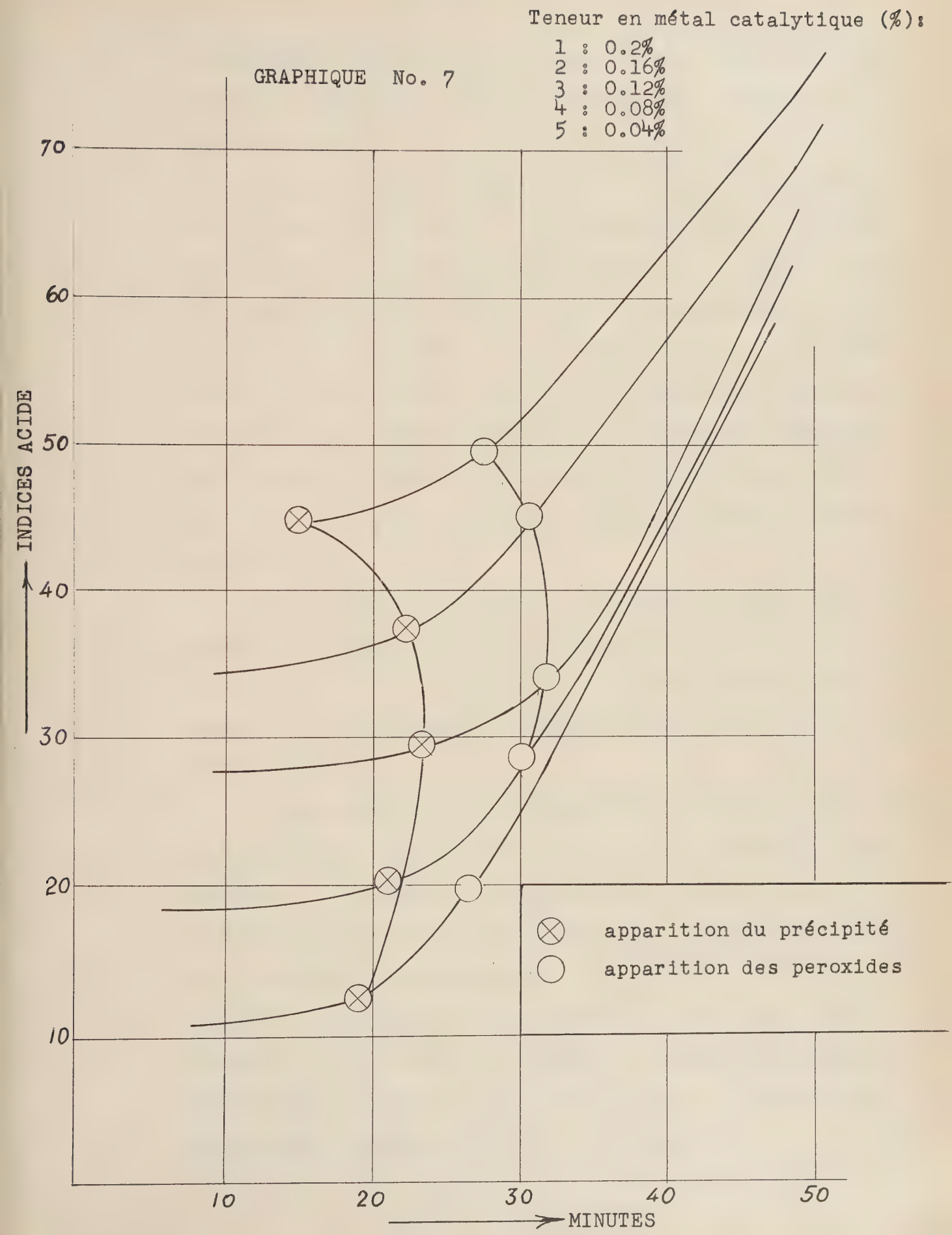
Nous avons constaté, par ailleurs, qu'il n'est pas possible d'amorcer la réaction d'oxydation d'un gas-oil renfermant plus de 2 % d'hydrocarbures aromatiques en l'absence de savons métalliques ou sans adjonction préalable de peroxyde.

La présence de ces savons rend même possible l'oxydation de gas-oils non raffinés; toutefois cette oxydation qui va de pair avec la formation d'un précipité s'arrête rapidement. Elle reprend si le gas-oil est additionné d'une nouvelle

quantité de savon qui provoque à son tour l'apparition d'un précipité.

Ces divers résultats nous amènent à conclure que dans l'oxydation des gas-oils les savons métalliques agissent, non par des propriétés catalytiques, mais par leur aptitude à éliminer les antioxydants créés par l'oxydation en formant avec eux des précipités insolubles dans le milieu réactionnel.

Ce mode d'action a échappé aux chercheurs qui nous ont précédés, bien qu'il explique certains de leurs résultats. C'èst ainsi que Bechkovskii considère comme une exception étonnante le fait qu'un gas-oil raffiné avec 25 % en poids d'oléum à 20 % se laisse oxyder sans catalyseur. De même, Tziskovskii en 1950, après l'étude minutieuse des changements qui se produisent dans l'absorption de la lumière pendant les premiers stades de l'oxydation d'une huile contenant un savon métallique, conclut que le déclenchement de l'oxydation est lié à l'apparition de particules insolubles, finement dispersées qui s'agglomèrent progressivement et finalement précipitent; ces phénomènes correspondraient, d'après lui, à de simples changements dans l'état de dispersion et de cristallisation des savons. Or, le graphique 7 montre que l'acidité croît avant l'apparition des fines particules insolubles et que l'apparition de celles-ci précède elle-même de quelques minutes la formation de peroxydes décelables analytiquement. Il faut donc bien admettre que les peroxydes réagissent au fur et à mesure de leur formation avec les antioxydants pour former des corps qui précipitent avec les savons métalliques; l'élimination des

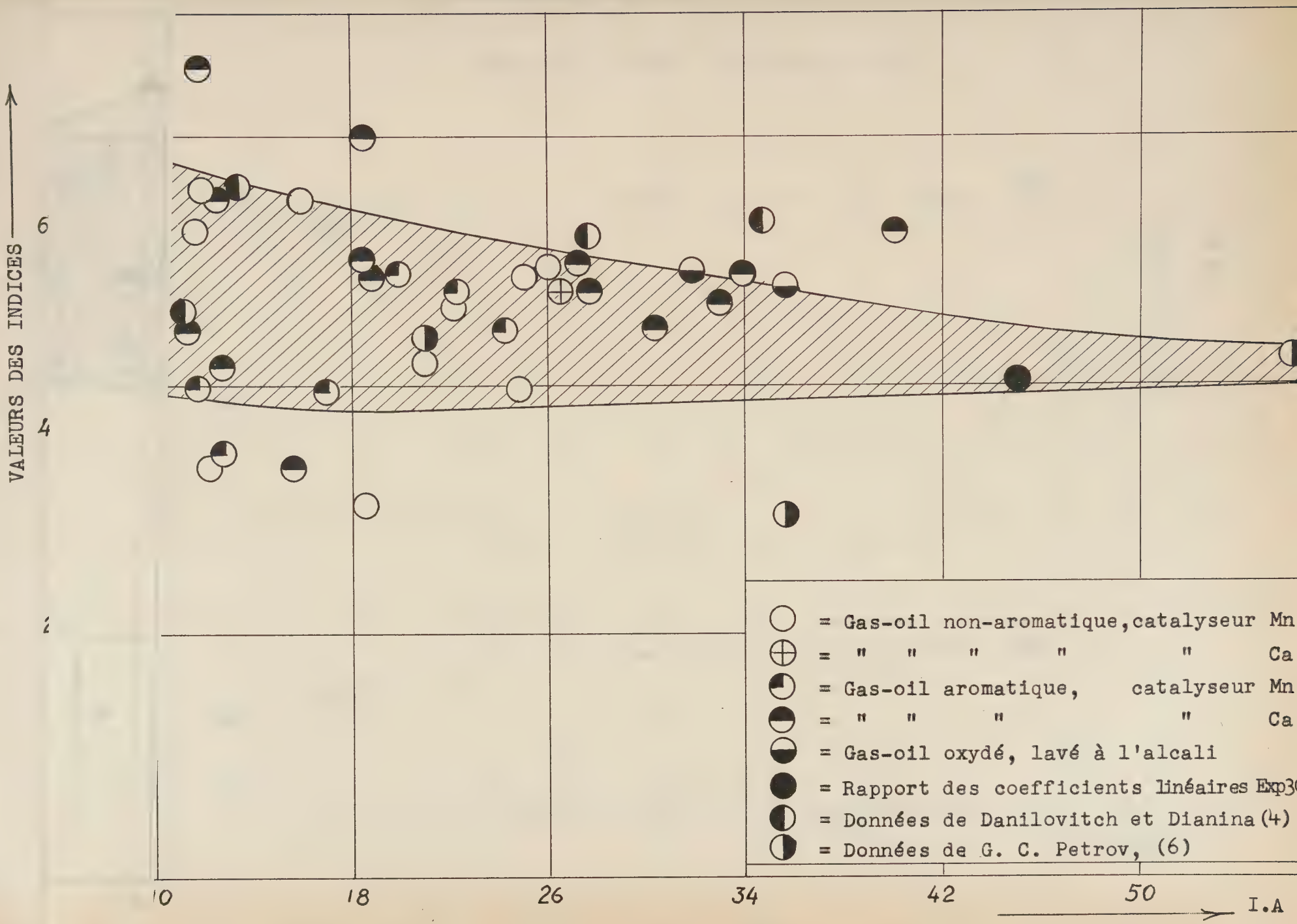

GRAPHIQUE No. 7
Teneur en métal catalytique (%):
1 : 0.2%
2 : 0.16%
3 : 0.12%
4 : 0.08%
5 : 0.04%
INDICES ACIDE
70
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
MINUTES
apparition du précipité
apparition des peroxides

antioxydants permet l'établissement d'une concentration de peroxydes suffisante pour que se déclenche l'oxydation proprement dite.

Nous avons observé aussi qu'en l'absence de savons métalliques, la formation des peroxydes précède l'apparition d'acides; après 20 heures d'oxydation à 130-135° (essai 32, graphique 7) un gas-oil à 4,3 % d'aromatiques ne présentait pas encore d'indice d'acide alors que son I.P. était de 0,7. Il est probable que tout se passe de la même manière en présence de savons métalliques qui empêchent seulement la formation de quantités décelables de peroxydes avant qu'une partie de l'antioxydant présent initialement soit précipité.

Dans un mémoire de 1951, Tziskovskii signale que l'élimination du précipité qu'il désigne sous le nom de "catalyseur cristallin" ne gêne pas la réaction d'oxydation; il en conclut que cette action catalysante est limitée à la période d'induction.

Il apparait donc que les savons métalliques jouent un rôle important dans l'oxydation en phase liquide des hydrocarbures. Ils agissent essentiellement en éliminant les antioxydants du milieu réactionnel par précipitation. Leur action dépend de la proportion dans laquelle ils sont employés (essais 35 et 30, graphique 3) pour une teneur déterminée du gas-oil en aromatiques et pour une même proportion dans divers gas-oils, de la teneur de ceux-ci en aromatiques (essais 37 et 37 b, graphique 3). .../.


VALEURS DES INDICES
6
4
2
10
18
26
34
42
50
I.A
= Gas-oil non-aromatique, catalyseur Mn
= " " " " " Ca
= Gas-oil aromatique, catalyseur Mn
= " " " " Ca
= Gas-oil oxydé, lavé à l'alcali
= Rapport des coefficients linéaires Exp3
= Données de Danilovitch et Dianina (4)
= Données de G. C. Petrov, (6)

4.- ACIDES ET ESTERS.-

Dans nos essais d'oxydation, nous avons constaté comme les auteurs qui nous ont précédé, que la formation d'acides et d'esters est toujours concomittante.

On constate sur le graphique 1, par exemple, qu'après un certain temps; les courbes représentant la variation de I.A. et I.S. en fonction du temps sont des lignes droites; à ce moment le rapport $R = \frac{I.A.}{I.S.}$ des deux indices, est donc constant.

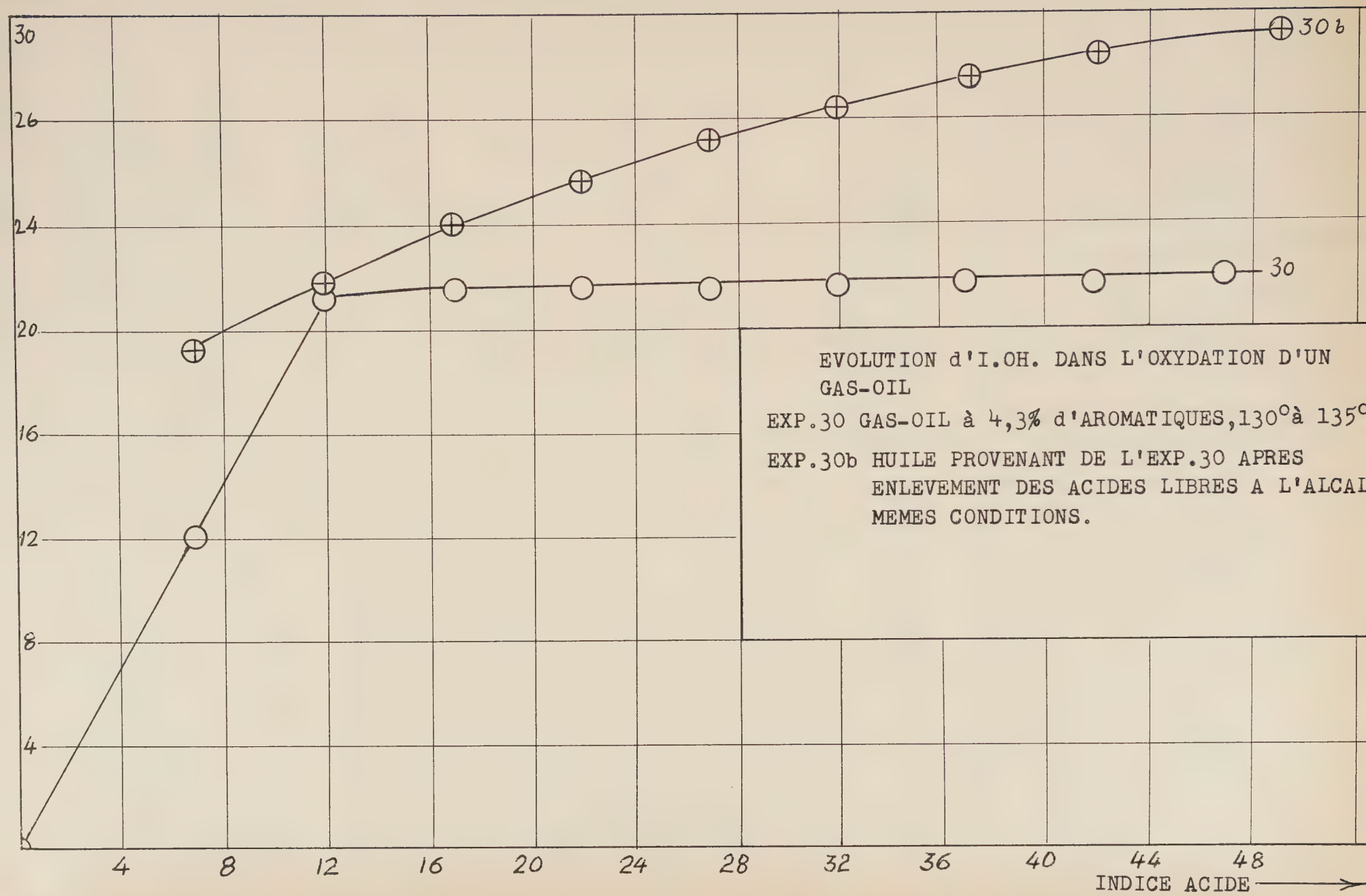
Nous avons trouvé, dans des essais spécialement consacrés à l'étude de l'évolution de I.A. et I.S., une valeur de R voisine de 2,2 pour la partie droite des courbes représentatives. Si l'on considère la totalité de ces courbes depuis l'origine des temps, R varie mais se rapproche d'autant plus de la valeur 2,2 que I.A. est plus élevé.

Nous avons représenté sur le graphique 8 un ensemble de valeurs de R calculées à partir des données de la littérature relatives à des gas-oils et à des paraffines; ces valeurs sont comprises entre 2,8 et 2,2 et la distribution se rétrécit au fur et à mesure que l'indice d'acide croît.

On trouve aussi dans la littérature des valeurs de R comprises entre 3,5 et 4,0, mais elles se rapportent à des essais effectués avec une vitesse élevée de passage de l'air sans que des précautions indispensables aient été prises pour reprendre les huiles qui distillent.

Nous ne pouvons attacher une grande importance théorique à la constance de R, étant donné qu'une quantité importante

GRAPHIQUE No. 10



d'acides s'accumule dans le distillat aqueux. Pourtant nous tenons à noter que à la température de nos essais si on oxyde avec retour de l'huile distillée, il se forme approximativement 1,1 à 1,2 groupes esters pour chaque groupe carboxylique libre, quelle que soit la teneur du gas-oil en aromatiques, en présence ou en absence de savons métalliques.

5.- GROUPEMENTS CARBONYLES, DOUBLES LIAISONS ET GROUPEMENTS HYDROXYLES

L'évolution des I. CO., I.I. et I. OH. pendant l'oxydation diffère radicalement de celle des I.A. et I.S. Tandis que ceux-ci croissent continuellement, sauf si la réaction s'arrête complètement, les premiers croissent au commencement puis se stabilisent à un niveau presque constant. (voir graphique 1). Les courbes de l'I. CO. suivent étroitement celles de l'I.OH. et l'I.I. Les valeurs relatives varient un peu avec la température, l'I. OH. augmentant et les I.I. et I. CO. baissant avec la température d'oxydation. Ce fait s'expliquerait par la tendance des groupes hydroxyles à former des doubles liaisons par déshydratations et des fonctions cétoniques par oxydation.

Le niveau de stabilisation des groupements hydroxylés dépend de la composition fonctionnelle au début de l'oxydation.

Nous avons porté sur le graphique 10 les résultats des essais 30 (graphique 1) et 30 b (graphique 4) relatifs à l'oxydation d'une huile fraîche et de la même huile après

élimination des acides libres. On remarque qu'après cette élimination I. OH. recommence à croître, puis se stabilise à nouveau.

Comme nous n'avons aucune raison de supposer que la réaction d'oxydation change de caractère à un moment donné, par exemple au moment où l'I. OH. cesse de croître, on doit supposer que les groupements CO, C=C, OH interviennent dans les terminaisons des réactions en chaîne et qu'à partir d'un moment donné le taux de leur formation équivaut approximativement au taux de leur disparition. C'est ainsi, par exemple, que le groupement OH pourrait intervenir dans la formation des groupements esters par réaction avec des radicaux libres.

6.- FRACTION AQUEUSE.-

On obtient approximativement une quantité de distillat aqueux d'environ 1 % du volume de l'huile oxydée pour chaque 10 unités d'I.A.

C'est une solution incolore d'odeur forte ayant en moyenne un I.A. de 247 par volume, donc équivalent à une solution d'acide acétique à 25 % en volume.

Par une forte dilution à l'eau il ne se sépare que des traces de substances huileuses.

En chauffant à reflux avec un excès de n-butanol en présence d'acide sulfurique, on estérifie la majeure partie des groupements acides. Les esters formés sont entraînés par l'eau entre 90° et 130° C. Il reste un résidu plus lourd

que l'eau, avec un I.S. de 90 et qui est probablement un produit de condensation de corps aldéhydiques.

On peut donc songer à utiliser la fraction aqueuse à la place de solutions d'acide acétique, comme matière première pour la production de solvants-esters.

D. - CARACTERES DES PRODUITS D'OXYDATION

On ne peut guère espérer isoler des composés définis à partir des mélanges extrêmement complexes obtenus par oxydation. On peut, toutefois, caractériser les divers produits par leurs groupements fonctionnels, leurs caractères de solubilité, etc... Nous avons donc procédé, surtout par l'étude de bilans fonctionnels et pondéraux et par caractérisation des espèces de composés isolés.

1.- ACIDES CARBOXYLIQUES ET ESTERS.-

Les acides comprennent des produits légers solubles dans l'eau et des produits insolubles. De même les esters comprennent des lactones et des esters proprement dits dont les acides peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau.

Petrov recommande (6) pour séparer les acides de l'huile oxydée, de la chauffer avec une solution de NaOH 20 % et de libérer les acides gras de la solution aqueuse de savons ainsi obtenue par l'acide sulfurique dilué. Il détermine la teneur du produit recueilli en oxyacides par extraction à l'éther de pétrole dans lequel ils sont insolubles.

Petrov considère que l'I.E. élevé des acides ainsi obtenus est dû aux lactones et lactides préexistants dans l'huile oxydée. Cette hypothèse qui fut la source de nombreuses interprétations erronnées du chercheur russe, est inexacte. Considérons, en effet, les expériences suivantes :

On prend une huile oxydée (Essai 27) qu'on agite avec une solution de $Na_2 SO_3$ pour détruire les peroxydes. La détermination des indices donne :

I.A. = 15,7 I.S. = 36,1 I. OH. = 17,3

I.I. = 16,3.

On soumet cette huile à divers traitements:

a) on la lave trois fois avec de l'eau chaude (20 % en volume), en agitant dans un entonnoir séparateur et on sépare la couche inférieure. Les caractéristiques de l'huile lavée sont :

I.A. = 13,8 I.S. = 34,4 I. OH. = 17,4

I.I. = 16,3

Il y a donc eu dissolution d'acides gras représentant 100 (15,7 - 13,8), soit 15,7 = 12 % d'acides libres, acides qui sont perdus dans la méthode russe.

b) on l'extrait avec une solution froide de NaOH N/2 prise en quantité exactement nécessaire pour neutraliser l'acidité libre. Par acidification il se sépare une couche d'acides gras, dont l'I.S. dépasse considérablement l'I.A. (voir Table I). Cette différence est-elle dûe aux liaisons lactones comme dans le cas des acides obtenus par la méthode russe ?

.../.

La saponification des lactones étant reversible, nous avons déterminé une deuxième fois l'I.S. sur le même échantillon. Les résultats (tableau I) démontrent clairement que les liaisons esters ne sont pas lactoniques. La faible proportion des liaisons qui apparaissent peut être attribuée à la libération de groupements hydroxyles en position favorable par rapport au groupement carbonyle de la même molécule.

TABLEAU I

Caractéristiques	Acides libres extraits par NaOH à froid	Acides libres après saponification
I.A.	139	157
I.S.	200	165
I.E.	61	8
Solubilité dans l'éther de pétrole	Soluble, solution claire	Partiellement soluble forte turbidité s'agglomérant en précipité visqueux.

c) l'huile neutre fut distillée sous un vide de 2 à 5 mm. entre 220° et 240° C. Dans ces conditions, où les hydrocarbures du gas-oil initial distillent complètement, il reste 11 à 13 % d'huile résiduaire. La fraction volatile contient des groupements esters. Par extraction, dans les conditions employées pour la détermination de l'I.S., on obtient des acides gras dont les caractères sont résumés dans le Tableau 2.

TABLEAU II

Indices	Acides gras extraits	Mêmes acides après resaponification
I.A.	124	137
I.S.	216	203
I.E.	92	66

Il est évident que la majeure partie des liaisons esters de la fraction volatile a le caractère lactonique. Or, comme cette fraction représente seulement 30 à 35 % du nombre total des groupements esters, les lactones ne représentent plus que 20 à 25 % des groupements esters préexistants dans l'huile oxydée, donc 10 à 12 % du nombre total des groupements carboxyliques, libres et liés. Ce chiffre est loin des 20 à 40 % de lactones qui se trouvent dans les acides décrits par les chercheurs russes.

d) L'huile résiduaire est visqueuse et présente :

I. S. 75 à 110

I.OH. 30 à 40

I.I. 22 à 32

Cette substance est d'une complexité évidente. La faible volatilité et les valeurs élevées de l'I.S. font songer à la présence de polyesters plutôt qu'à celle de simples dimères d'oxyacides ou lactides.

En résumé, le caractère des produits obtenus dépend

beaucoup de la façon dont ils sont isolés; le traitement alcalin et la température peuvent avoir une influence décisive sur leur structure. Il faut donc considérer la constitution de ces produits en fonction des méthodes employées. Cette question fait l'objet des paragraphes suivants.

2.- ACIDES LIBRES.-

On extrait l'huile oxydée à l'aide de la quantité théorique de NaOH N/2 à froid. Par acidification de l'extrait aqueux clair par un léger excès de H_2SO_4 N/2, on obtient les acides libres bruts.

On peut préparer des acides libres débarrassés d'une grande partie des substances étrangères en chauffant la solution des savons presque à l'ébullition et en laissant refroidir lentement; une couche huileuse se sépare, mais cette opération n'est jamais complète. La séparation dépend beaucoup de la vitesse de refroidissement, de la composition de l'huile oxydée et de nombreux autres factuers difficiles à maitriser. Si on répète l'opération il se sépare à nouveau une couche huileuse. Cette méthode a toutefois l'avantage d'être d'une grande simplicité et les chercheurs russes la considèrent comme suffisante pour la préparation des acides techniques.

Les solutions des savons alcalins peuvent être mieux purifiés par des extractions répétées au benzène. Les huiles neutres passent dans la couche benzénique.

Les acides libérés sont les acides libres extraits. Par évaporation de la solution benzénique on obtient des huiles neutres.

On détermine sur la solution aqueuse acide provenant de la séparation des acides les titres en alcali à la phénolphtaléïne et au méthyl-orange. La différence représente l'acidité dûe aux acides gras solubles dans l'eau.

Le tableau 3 résume les résultats de l'étude de deux gas-oils oxydés à 130-135° C.

Les indices acides et les indices de saponification des acides extraits sont fort semblables; les autres indices aussi sont plus rapprochés que dans les acides bruts. De nombreuses déterminations faites sur divers gas-oils oxydés dans des conditions variées indiquent que l'I.A. des acides extraits a pour limites extrêmes les valeurs 185 et 215.

L'extraction au benzène devrait éliminer seulement les constituants non acides insolubles dans l'eau. En fait, peu d'acides d'un poids moléculaire plus élevé (donc I.A. plus bas) se trouve extrait. Il en résulte que l'extraction augmente outre-mesure l'I.A.

En attendant le développement d'un meilleur processus d'extraction, nous pouvons considérer I.A. = 190, et I.S. = 270, comme des valeurs moyennes pour les acides libres extraits. Sur la base de l'I.A., si on néglige les groupements complexes, on trouve un poids moléculaire qui correspondrait à C_{19}.

L'I.E. élevé, de l'ordre de 30 %, de l'I.S., ou 42 % de l'I.A. est une caractéristique de ces acides. Les groupements esters ne peuvent pas être des lactones qui seraient extraites par le benzène. Les groupements esters font donc partie des molécules des acides gras libres.

Les résultats de la saponification des acides gras libres décrits dans le Tableau III sont présentés dans le Tableau III A.

TABLEAU III

ACIDES LIBRES

Indice analytique	I. A.		I. S.		I. E.				I. OH.		I. I.		I. CO.	
Huile oxydée n°	1	2	1	2	1		2		1	2	1	2	1	2
					a	b	a	b						
Acides bruts	132	125	215	217	83	38,5	92	42,5	55	32,5	33,9	49,5	45,5	53
Acides extraits	192	194	277	294	85	30,5	100	34	37	33	28,6	36	43,5	54
Huiles neutres	7,3	26	95	103	87,7	92	77	75	47	38,2	43,8	61,5	52,2	78,7

1- Toutes les valeurs sont calculées sur la base de 56.000 unités par mole.

2- L'huile oxydée 1 a un I.A. = 42,0

3- L'huile oxydée 2 a un I.A. = 26,7

4- Pour les I.E. on trouve sous a) les valeurs absolues et sous b) les mêmes valeurs exprimées en pourcentages des I.S.

TABLEAU III a

SAPONIFICATION DES ACIDES GRAS LIBERES

	I.A.		I.S.		I. E.				I. OH.		I.I.		I.CO.	
uile xydée o	1	2	1	2	1		2		1	2	1	2	1	2
					a	b	a	b						
cides ras ex- raits	192	194	277	294	85	30,7	100	34	37	33	28,6	36	43,5	54
êmes acides près sapo- ification	195	196	242 (Groupts lactoni- ques	240	47	19,4	44,5	18,5	46	52,5	34,8	55	39,2	25,1

Quantité d'acides solubles dans l'eau par 100 grs. d'acides gras saponifiés :

n° 1 : 3.760 unités KOH ou 7,8 g. calculés comme Acide C_5

n° 2 : 1.780 " KOH ou 3,7 g. " " " "

On note que l'accroissement de l'I.OH ne correspond pas à la baisse de l'I.E. Par contre, il y a augmentation non-négligeable de l'I.I. Il parait qu'une partie des groupements OH libérés se transforme en groupements éthyléniques par perte d'une molécule d'eau.

3.- HUILES NEUTRES.-

Le Tableau IV donne les propriétés des différentes huiles neutres obtenues par chauffage des solutions des

savons et par extraction au benzène.

On remarque que les huiles neutres sont plus riches en substances polaires que l'huile oxydée d'où elles proviennent. Ainsi, par exemple, l'huile de l'expérience n° 1 avait un I.E. de 43 alors que les neutres ont un I.E. de 87,7. Les savons retiennent donc sélectivement les substances polaires. Ce fait ressort aussi de la considération des indices des produits résultant des extractions successives, par chauffage, de la même solution de savon; tous ces indices se trouvent accrus dans la deuxième fraction, sauf l'I.I. Les hydrocarbures saturés et même non saturés sont moins fortement retenus que les alcools et les esters.

Nous n'avons pas cherché à déterminer directement les hydrocarbures non-attaqués dans les huiles neutres. Pour trouver une meilleure base de comparaison, les indices ont été recalculés sur la base de l'I.OH. de la même substance auquel on donne la valeur 100. Les valeurs ainsi trouvées, sont reportées dans le Tableau IV.

Pour étudier les propriétés de ces substances, nous les avons saponifiées avec un excès d'alcali concentré, à chaud, et nous avons séparé les divers produits ainsi obtenus. Les indices sont rapportés dans le Tableau IV a.

On voit que la majeure partie des groupements esters des produits neutres se laisse saponifier facilement. Il se forme des acides gras caractérisés par une forte proportion de groupements lactoniques et dans un cas avec un I.OH. élevé provenant de la libération de groupements hydroxyles.

Les insaponifiables présentent aussi un caractère alcoolique. Or, en faisant le bilan fonctionnel pour l'expérience 3 (Tableau IV b), on constate une forte diminution du nombre total des hydroxyles et un fort accroissement du nombre des liaisons doubles. Un bilan similaire pour l'expérience 1 (Tableau IV c) indique un accroissement en OH bien inférieur à l'accroissement correspondant en COOH , résultant de l'ouverture des groupements esters. Ces faits permettent de supposer qu'il y a déshydratation considérable pendant la saponification à chaud, c'est à dire élimination des groupes hydroxyles sous forme d'eau avec formation de doubles liaisons.

TABLEAU IV

HUILES NEUTRES

Description	I. A.	I. S.	I. E.	I. OH.	I. I.
Neutres Extraits					
Exp. 1 (	7,3	95,0	87,7	47,0	43,8
Exp. 2 (Voir Tab. III	26,0	103,0	77,0	38,2	61,5
	15,5	202,0	186,5	100	93,2
	68,0	272,0	202,0	100	161,0
Neutres séparés par chauffage					
SMT 3	8,0	56,0	48,0	29,8	30,8
	26,9	188,0	161,0	100	103,0
SMT 5 1° séparation	25,0	74,8	49,8	38,3	36,6
	65,0	196,0	130,0	100	95,5
SMT 5 2° séparation	39,5	98,5	59,0	56,8	17,8
	69,5	173,0	105,0	100	31,3
SMT 6 1° séparation	25,3	79,2	53,9	49,0	27,3
	51,6	162,0	110,0	100	55,7
SMT 6 2° séparation	37,6	97,5	59,9	57,0	22,0
	66,0	171,0	105,0	100	38,6

1.- Les SMT représentent les numéros d'essais d'oxydation dans l'installation-pilote.

2.- Les 1° et 2° séparations représentent les produits neutres obtenus par deux chauffages successifs, suivis de séparations.

TABLEAU IV a
SAPONIFICATION DES PRODUITS NEUTRES

Indice	I. A.				I. S.				I. E.				I. OH.				I. I.				I. CO.			
Exp.	1	2	2a	3	1	2	2 a	3	1	2	2 a	3	1	2	2 a	3	1	2	2a	3	1	2	2 a	3
Neutres	7,3	26		37,6	95	103		97,5	87,7 92,3	77 75		59,9 15,9	47	38,2		57	43,8	61,5		22	52,2	78,5		10,8
Insaponifiables	1	0,5	1,1	--	21,2	0,5	19,5	19	20,2 85,4	--	18,4 94,4	19 100	51	61	63,6	56	93	97	80,6		63	66,6		22,5
Acides extraits par saponifica-	92,5			177	224				227,5	131,5		50,5	96		1 32,5					57				24,5

1.- Les exp. 1 & 2 sont celles du Tableau III

2.- L'Exp. 3 est la S.T 6 (Tableau IV) dont les neutres de 2° séparation furent bouillis à reflux pendant 11 heures avec 20 % d'alcali 2n en excès. Les neutres de l'Exp. 1 furent saponifiés d'une façon analogue.

3.-- Les insaponifiables 2 furent obtenus par saponification directe de l'huile oxydée S.T 11 (I.A. = 26,7) par ébullition de 2 heures avec 20 % d'alcali 5 N. Les insaponifiables 2 a proviennent de la même huile neutralisée après enlèvement des acides libres.

4.- Les chiffres entre parenthèses sous les I.E., sont les I.E. calculés comme pourcentages des I.S. correspondants.

TABLEAUX IV b) et IV c)

BILANS FONCTIONNELS DE LA SAPONIFICATION DES NEUTRES

TABLEAU IVb) (Exp. 3, voir Tableau IV a)

	I.A.	I.S.	I.E.	I. OH.	I.I.	I.CO.
100 g. de Neutres	3.760	9.750	5.990	5.700	2.200	1.080
51,5 g. d'insaponifiables	-	980	980	2.900	4.150	1.160
31,8 g. d'acides gras	5.630	7.250	1.620	1.035	1.815	780
83,3 g. récupérés au total	5.630	8.230	2.600	3.935	5.965	1.940
Variation des indices	1.870	-1.520	3.390	- 1.765	3.765	- 860

TABLEAU IV c) (Exp. 1, voir Tableau IV a)

	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.
100 g. de neutres	730	9.500	8.770	4.770
61,4 g. d'insaponifiables	61	1.300	1.239	3.130
18,3 g. d'acides gras	1.695	3.920	2.225	1.760
79,7 g. récupérés en total	1.756	5.220	3.464	4.890
Variation des indices	1.026	- 4.280	- 5.306	190

4.- BILANS DE SAPONIFICATION

L'extraction des acides gras totaux d'une huile oxydée peut se faire de deux manières :

a) Neutralisation des acides libres par l'alcali à froid, suivie de la saponification à chaud des esters qui restent dans l'huile. On obtient ainsi des "acides libres", et des "acides combinés". Les premiers peuvent encore être soumis à la saponification (voir 3).

b) On saponifie directement par l'alcali à chaud.

Vu l'importance que l'extraction des acides gras peut représenter dans la pratique industrielle, le bilan des saponifications d'une huile oxydée obtenue dans une opération faite à l'échelle-pilote a été étudiée en détail. L'huile (SMT 11) était obtenue par l'oxydation pendant 4 heures d'un gas-oil à 2 % aromatiques ayant un I.A. = 26,7. Les résultats résumés dans les tableaux V, V a), V b), V c), V d), V e), V f), permettent de tirer les conclusions suivantes :

1) On récupère approximativement 97 % en poids après saponification, si on considère les acides gras solubles comme ayant en moyenne 5 at. de carbone (tableau V d).

2) Le poids des acides gras totaux extraits directement est égal au poids des acides libres et des acides combinés, extraits séparément.

3) La baisse d'I.A. d'une unité, dans la séparation des acides gras libres équivaut à 6,6 mg.; la baisse d'I.E. d'une unité équivaut à 4,0 mg.

4) 80 % des acides gras libres sont récupérés par neutralisation sur la base des bilans fonctionnels.

5) 56 % des acides combinés sont récupérés par saponification sur la base des bilans fonctionnels.

6) 58 % des acides gras totaux sont récupérés par saponification directe sur la base de bilans fonctionnels.

7) Des fonctions esters saponifiés, 53 % sont récupérés comme acides dans le cas des acides combinés (b) et 34 % dans le cas des acides gras totaux (c) sur la base de bilans fonctionnels.

TABLEAU V

DONNEES ANALYTIQUES RELATIVES AUX ACIDES GRAS LIBRES (A.L) ET COMBINES (A.C.) AUX PRODUITS NEUTRES ET AUX HUILES RESIDUAIRES

	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH	I.I.	I.CO.	Poids
Huiles, (avant et après traitement)							
SMT 11	26,7	82,7	56	21	24,2	48,5	400 g
SMT 11 après extraction des A.L. (a)	1,7	43,4	41,7	16,9	26,4	49,5	331 g
SMT 11 après extractions successives des A.L. et des A.C. (b)	-	11,8	11,8	19,4	31,9	36	286 g
SMT 11 après extraction directe des acides gras totaux	-	11,3	11,3	20,3	35,9	37	300 g
Neutres							
a) par dépôt à chaud							1 g
b)							2,2 g
c)	-	15	15	27	24,4		4,2 g
a) par extraction au benzène	26	103	77	38,2	61,5	78,5	20,2 g
b)	0,5	0,5	-	61	93	63	7 g
c)	1,1	19,5	18,4	63,6	97	66,6	12,2 g
Acides gras (A.G.) A.L. (a)	194	294	100	33	36	54	28,5 g
A.C. (b)	116	221	105	51	68	35	21,8 g
A.G. totaux (c)	171	248,5	77,5	50,5	67	37	51,5 g
A.L. crus	125	217	92	32,5	49,5	53	48 g
A.L. saponifiés	195,5	240	54,5	52,5	55	25,1	21,2 g

A.G. solubles dans l'eau (en unités KOH)

A.L.	(a)	2.690	A.L. crus	2.050
A.C.	(b)	2.380	A.L. saponifiés	1.070
A.G. totaux	(c)	7.370		

Notes

Série a) : extraction d'acides libres (A.L.) par neutralisation de l'huile oxydée.

Série b) : extraction des acides combinés (A.C.) par saponification de l'huile neutre résultant de a)

Série c) : saponification directe de l'huile oxydée.

TABLEAU V a)

EXTRACTION DES ACIDES LIBRES (SMT 11, Série a)

(Bilan fonctionnel)

	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.	I.I.	I.CO.
100 g. SMT 11	2.670	8.270	5.600	2.100	2.420	4.850
83, 5 g. d'huile après extraction des A.L.	142	3.630	3.488	1.415	2.205	4.130
5,05 g. de neutres extraits par le benzène	132	520	389	194	310	397
7, 1 g. A.L.	1.380	2.095	715	235	256	385
Fonctions totales récupérées (95,7 g.)	1.654	6.245	4.592	1.844	2.771	4.912
Variation totale sur la base de 95,7 % de récupération en poids	- 1.016	-2.025	-1.008	- 256	+ 351	+62
Acides gras solubles dans l'eau, par 100 g.	670					
Variation en unités	- 346					
Variation en pourcentage	- 13 %	-24,5 %	-18 %	-12,2 %	14,5 %	1,3 %

TABLEAU V b)

EXTRACTION DES ACIDES COMBINES (SMT 11, Série b)

(Bilan Fonctionnel)

	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.	I.I.	I.CO.
100 g. d'huile, après extraction acides libres (voir V a)	170	4.340	4.170	1.690	2.640	4.950
86,4g. d'huile après extraction d'A.C.	-	1.020	1.020	1.675	2.755	3.110
1,92 g. de neutres par extraction au benzène	1	1	-	117	178	121
6,6g. A.C.	763	1.450	687	335	646	230
Fonctions totales récupérées	764	2.471	1.707	2.127	3.579	3.461
Variation totale sur la base de 94,9 % récupération en poids	+594	-1.869	- 2.463	437	939	-1.489
Acides gras solubles dans l'eau, par 100 g.	720					
Variation totale en unités	314	(= 53 % de groupements esters saponifiés				
Variation en pourcentage	(770 %)	- 42 %	- 57 %	25,8 %	35,5 %	-30 %

TABLEAU V c)

EXTRACTION DES ACIDES GRAS TOTAUX SMT 11 Série c)

(Bilan fonctionnel)

	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.	I.I.	I.CO.
100 g SMT 11	2.670	8.270	5.600	2.100	2.420	4.850
75 g d'huile après extraction d'A.G. Totaux	-	847	847	1.520	2.690	2.780
1 g de neutres par chauffage	-	15	15	27	24	
3,05 g. de neutres par extraction au benzène	3	59	56	194	296	203
12,9 g d'A.G. totaux	2.205	2.800	595	650	862	477
Fonctions totales récupérées	2.208	3.721	1.513	2.391	3.873	3.460
Variation totale sur la base de 92 % récupération en poids	-462	-4.549	-4.087	291	1.453	-1.390
A.G. solubles dans l'eau, par 100 g.	1.835					
Variation d'I.A. en unités	1.373 (= 34 % de groupements esters saponifiés					
Variation en pourcentage	51,5 %	- 55 %	-73 %	13,9 %	59,3 %	-28,6 %

TABLEAU V d)

EXTRACTION DES ACIDES GRAS DE SMT 11

(Bilans Pondéraux)

Série	a	b	c
Huile après extraction des acides gras	83,5 %	86,3 %	75,0 %
Neutres (par chauffage	-	0,7 %	1,05 %
Neutres (par extraction)	5 %	1,9 %	3,05 %
Acides gras	7,2 %	6,5 %	12,9 %
Total récupéré	95,7 %	95,4 %	92 %
A.G. solubles dans l'eau, calculés comme C_5	1,4 %	1,5 %	3,75 %
	97,1 %	96,9 %	95,75 %

TABLEAU V e)

Bilan pondéral des A.G. extraits de SMT 11
sur la base de 400 g, poids de :

Acides libres a)	28,5 g
Acides combinés b)	21,8 g
	50,3 g

à comparer avec :

Acide totaux extraits directement	51,5 g

TABLEAU V f)

RENDEMENT FONCTIONNEL DE L'EXTRACTION

Caractère des acides gras extraits	Unités consommées	I.A./g actuelles	% récupération	Unités consommées	I.S./g actuelles	% récupération
Libres (a)	337	194	57,5			
Combinés (b)				500	221	44 %
Totaux (c)				570	248,5	44 %

8) Ici encore on voit que l'accroissement des I.OH. est moins important que celui de l'I.A. tandis que l'accroissement de l'I.I. indique qu'une déshydroxylation assez notable s'est produite.

Les valeurs que nous citons se rapportent à une huile oxydée déterminée; avec d'autres indices initiaux, ces valeurs varient mais le caractère général des phénomènes ne change pas.

E.- ETUDE DE LA VITESSE D'OXYDATION.-

Nous avons mentionné plus haut que l'I.A. et l'I.S. croissent d'une façon linéaire avec le temps. La vitesse semblant aussi augmenter avec la température, nous avons tenté d'établir ces conclusions d'une façon plus sûre en reprenant les résultats de 41 oxydations effectuées en laboratoire et en les analysant par les méthodes statistiques.

Malheureusement, beaucoup de ces essais ont été faits avant que nous ayons reconnu l'existence de relations linéaires et

nous n'avions fait que les analyses considérées à ce moment comme indispensables. Par suite, une partie seulement de ces essais se prête à l'analyse statistique.

NOTATION ET DONNEES.-

La notation est celle de K.A. Brownlee (25). Les résultats des essais pour lesquels nous avions des données suffisantes sont détaillés plus bas.

Les valeurs calculées sont :

R_1 coefficient de corrélation linéaire des valeurs d'I.A. et des valeurs du temps.

S_1^2 variance résiduelle autour de la droite de corrélation.

b_1 gradient de la droite de corrélation (unités d'I.A./heure).

dS_1 limites de certitude de 95 % des deux côtés de la droite de corrélation.

db_1 limites de certitude de 95 % du gradient de la ligne de corrélation.

n nombre de degrés de liberté (= nombre de paires de détermination -2).

P_1 probabilité de corrélation linéaire.

Des termes similaires avec l'indice 2 sont employés pour les I.S.

1) Oxydation à 120°-125° C

Oxydation n° 12

Teneur en aromatiques nulle		Catalyseurs		Mn	
T. min.	0	35	80	120	145
I.A.	16,5	21,0	24,8	25,0	26,0
I.S.	32,8	44,0	49,3	61,0	64,5

Oxydation N° 18 - A

Teneur en aromatiques	5,5			Catalyseur - Ca		
T. min.	0	40	275	470	610	670
I.A.	6,2	8,3	18,5	27,1	33,0	34,0
I.S.	15,1	23,7	46,7	67,7	77,2	83,7

Oxydation n° 18 - B

Huile neutralisée de 18 - A					
T. min.	0	110	290	590	805
I.A.	2,4	8,2	17,4	34,3	38,1
I.S.	14,3	21,6	53,8	93,0	100,0

Oxydation n° 19

Teneur en aromatiques	5,5		Catalyseur - Mn	
T. Min.	0	156	371	471
I. A.	12,8	19,8	22,2	24,2

Oxydation n° 28

Teneur en aromatiques	nulle		Catalyseur - Ca	
T. min.	0	60	189	215
I.A.	2,8	7,8	12,0	19,3

Toutes ces oxydations eurent lieu dans la petite colonne (voir p. 7). L'air était introduit à raison de 100 l. par litre de liquide et par heure.

Dans les essais 12 à 19 le distillat n'a pas été continuellement réintroduit dans l'appareil.

Les valeurs statistiques calculées sont détaillées dans le Tableau VI. :

1) la corrélation linéaire est assez satisfaisante dans trois cas.

2) les vitesses d'oxydations dans les essais 12 à 19 ne présentent pas de différences significatives. Le n° 28 se distingue nettement des autres; ceci pouvant être dû à une cause fortuite nous l'avons négligé dans les comparaisons qui suivent.

3) on ne peut pas conclure quant à l'existence de différences entre les oxydations catalysées au Ca et au Mn. Il en est de même pour la présence de 5,5 % d'aromatiques ou pour leur absence totale.

4) La vitesse d'oxydation à la température de 120°-125° C est environ de 2,5 unités d'I.A. par heure.

5) les valeurs de b_2/b_1 (= R de 11 C_4) pourraient être trop élevées puisque les distillats huileux n'étaient pas retournés pendant les oxydations.

6) la concordance entre 18-A et 18-B est remarquable.

7) des essais supplémentaires sont à faire à 120°-125° C et à des températures plus basses.

2) <u>Oxydations à 130°-135° C.</u>

Pour cette température il y a deux séries d'oxydations : dans la petite colonne (taux d'introduction d'air 100 litres/heure) et dans la grande colonne (taux d'introduction d'air 50 l/l/h.) Ces deux séries sont étudiées séparément;

.../.

OXYDATIONS DANS LA GRANDE COLONNE

Oxydation n° 30 I

Teneur en aromatiques	4,5	Catalyseur 0,25 % Ca		
T. min.	0	30	60	90
I. A.	8,7	10,9	13,5	15,4
I. S.	21,0	25,9	31,4	35,6

Oxydation n° 30 II

Teneur en aromatiques	4,5	Catalyseur 0,25 % Ca			
T. min.	0	30	60	90	120	165
I.A.	20,3	22,6	27,6	29,1	29,9	33,8
I.S.	44,0	48,0	58,5	59,4	67,5	72,8

Oxydation n° 40

Teneur en aromatiques	4,5	Catalyseur 0,25 % Ca		
T. min.	0	101	138	158
I.A.	2,35	10,30	13,15	14,50
I.S.	11,7	25,9	33,8	36,0

Oxydation n° 41

Teneur en aromatiques	4,5	Catalyseur 0,25 % Ca		
T. min.	0	87	132	162	197
I. A.	2,6	5,0	7,95	10,9	13,6
I. S.	7,6	13,5	21,1o	26,4	31,1

Les essais n° 30 I et 30 II font partie de la même oxydation; entre ces deux parties la température est accidentellement montée à plus de 140°.

Les valeurs statistiques calculées, détaillées dans le tableau VII sont commentées ci-dessous :

1) la concordance entre les valeurs de b_1 est remarquable. La valeur moyenne est $b_1 = 4,34$. La moyenne pondérée des variantes est 0,156. D'où (pour 11 degrés de liberté) avec des limites de certitude de 95 % $b_1 = 4,34 \pm 0,86$.

2) quatre valeurs d'une expérience bien menée suffisent déjà pour avoir une valeur assez sûre du gradient.

3) les valeurs b_2/b_1 correspondent bien entre elles et confirment l'hypothèse de la co-formation des groupements carboxyles libres et des groupements esters en proportion constante.

OXYDATIONS DANS LA PETITE COLONNE

Oxydation n° 30 B

Huile neutralisée du n° 30

T. min.	0	130	235	360
I.A.	6,8	19,8	39,4	50,5

Oxydation n° 36

Huile neutralisée du n° 30 B et gas-oil complètement désaromatisé 1 : 1

T. min.	0	76	160	175	235	325	430
I.A.	0,3	4,75	10,6	11,85	23,6	36,2	49,0
I.S.	17,5	25,35	39,2	46,5	68,6	93,3	122,0

Le fait que les trois essais cités portaient sur des huiles recyclées n'a aucune signification spéciale. Ils furent choisis car on possédait un nombre suffisant de données les concernant. Les valeurs statittiques calculées sont détaillées dans le Tableau VIII. (page 59).

L'analyse statistique montre que les essais effectués ne sont pas assez nombreux pour tirer des conclusions d'une certitude absolue. Elle permet toutefois de proposer comme probables les conclusions suivantes :

1) La vitesse d'oxydation est influencée par la température. Une différence de 10° C (entre 102°/125° et 130°/135°) multiplie la vitesse par le facteur 3.
2) La vitesse d'oxydation est influencée par le taux d'introduction d'air. En doublant ce taux (de 50 à 100 l/h par litre de liquide) on multiplie la vitesse par le facteur 1,6 .
3) D'autres facteurs, comme la teneur en aromatiques, le recyclage etc... ne semblent avoir qu'une faible influence sur la vitesse d'oxydation, sauf s'il y a inhibition totale de la réaction dans les conditions que nous avons signalées.
4) Le rapport entre le taux d'accroissement de l'I.S. et l'I.A. est une constante comprise entre 2,0 et 2,2.

Il apparait que les mesures de vitesse d'oxydation peuvent servir comme un moyen simple et efficace pour étudier l'influence des conditions expérimentales et pour mesurer d'une façon non-équivoque l'efficacité des appareils d'oxydation, donc pour servir de base dans les études à l'échelle de l'installation-pilote.

TABLEAU V I

Oxydation N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1	R_2	P_2	b_2	b_2/b_1
			50:1						100:1		
12	3	0,9376	100:1	4,57	6,8	3,72	± 3,4	0,9898	1.000:1	12,85	3,45
18 A	4	0,99875	1.000:1	0,08	0,79	2,54	± 0,07	0,99646	1.000:1	5,97	2,35
18 B	3	0,9894	100:1						100:1		
			1.000:1	6,95	8,23	2,79	± 0,75	0,98165	1.000:1	6,95	2,40
19	2	0,9554	20:1								
			50:1	3,32	7,74	1,35	± 2,09				
28	2	0,9977	100:1								
			1.000:1	0,249	2,32	4,52	± 0,8				

TABLEAU VII

30 I	2	0,99835	100:1	0,044	0,29	4,54	± 0,80	0,99807	100:1	9,85	2,15
30 II	4	0,9761	1.000:1	1,45	3,33	4,82	± 1,48	0,98365	1.000:1	10,78	2,32
40	2	0,9978	1.000:1	0,0192	0,60	4,64	± 0,30	0,9967	100:1	9,36	2,01
41	3	0,96592	100:1	1,004	3,24	3,36	± 1,28	0,9795	100:1	7,33	2,19

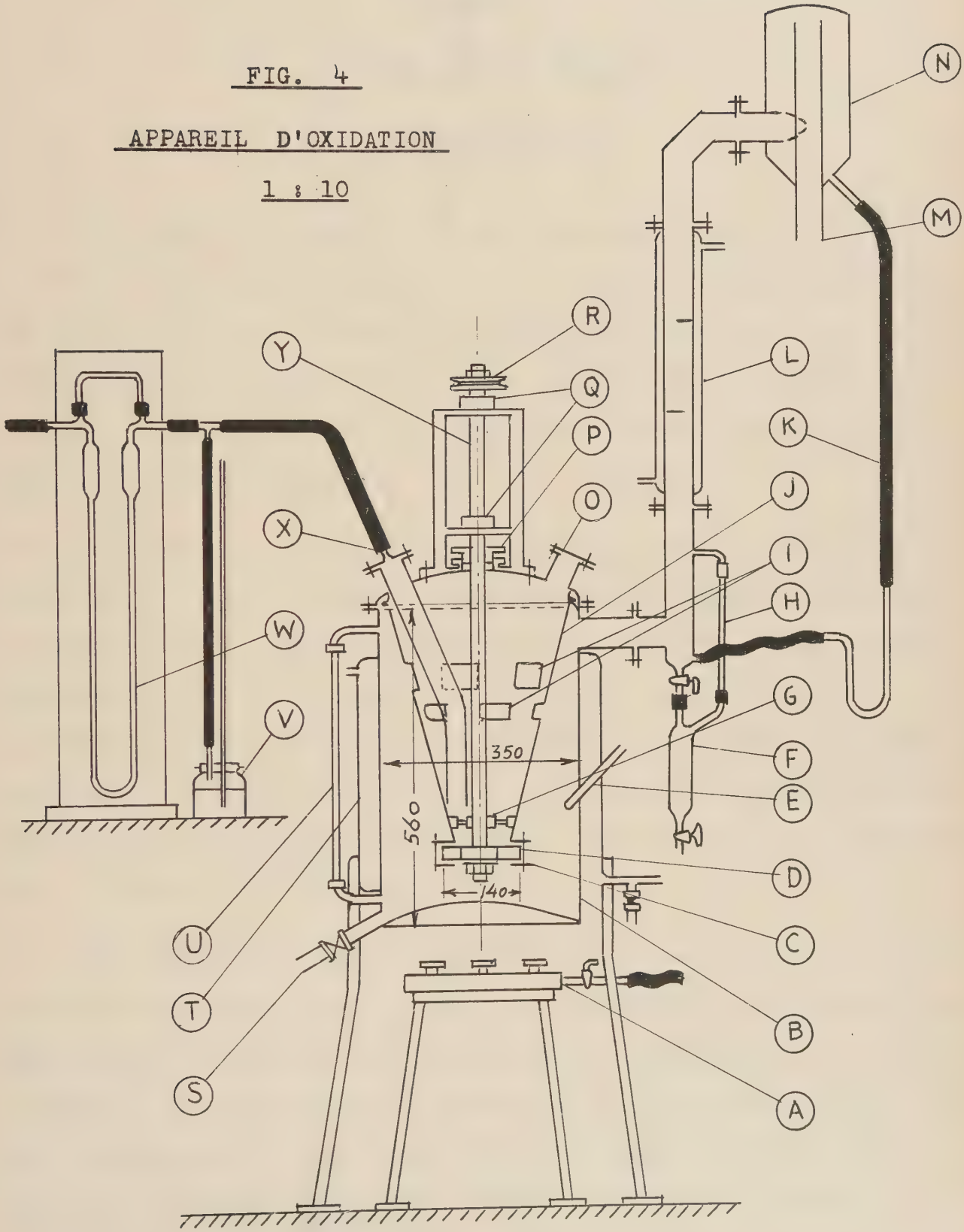
TABLEAU VIII

30 B	2	0,99035	100:1	11,17	14,36	7,59	± 1,78				
36	2	0,99597	100:1	0,275	2,0	7,57	± 1,06				
41 C	5	0,9709	1.000:1	22,16	12,1	7,18	± 2,03	0,98468	1.000:1	15,4	2,14

FIG. 4

APPAREIL D'OXIDATION

1 : 10



III - OXYDATIONS DES GAS-OILS A L'ECHELLE DE L'INSTALLATION PILOTE

A. DESCRIPTION GENERALE

-APPAREILLAGE

Les appareils décrits dans la littérature russe (5,6) et allemande (2,3) sont des colonnes d'une hauteur considérable, 10 m. et plus, directement ouvertes à l'atmosphère. Les Américains (11,26), au contraire, semblent préconiser le travail sous pression.

Or, l'emploi des colonnes présente plusieurs défauts graves dont voici les principaux :

(1) L'air qui sert à l'oxydation doit être comprimé à une pression assez élevée pour pouvoir traverser la colonne liquide; actuellement la compression à deux atmosphères est couramment employée. Cette compression de volumes d'air considérables est onéreuse.

(2) La quantité d'air qu'on peut insuffler est limitée par la tendance des bulles à la coalescence et par la mousse qui se forme dès qu'on dépasse un certain taux d'introduction. Or, ce taux influe fortement sur la vitesse de l'oxydation.

Pour cette étude nous avons fait construire un réacteur simple en acier inoxydable (fig. 4) où l'air est dispersé par un rotor de turbine. La circulation est assurée par des déflecteurs et un cône à fenêtres. Nous n'avons pas cherché le meilleur schéma du point de vue énergétique, car il s'agit là d'un problème assez bien connu. Nous avions cherché seulement à obtenir le maximum d'efficacité de

de la dispersion par turbine et à vérifier nos résultats do laboratoire sur des échantillons plus importants.

Notre appareil diffère des colonnes habituelles principalement par :

1) un parcours d'air plus court.

2) l'introduction de l'air sous faible compression.

Les gas sortant de l'appareil passent par un système identique à celui du laboratoire; la majeure partie des liquides entraînés est condensée et l'huile est continuellement retournée dans le réacteur; le distillat aqueux est séparé.

LISTE POUR LA FIGURE 4

A - Brûleur à gaz

B - Appareil d'oxydation en acier 18/8

C - Anneau à pales de déflexion

D - Rotor de Turbine

E - Logement pour thermomètre

F - Séparateur pour couche aqueuse (verre)

G - Roulement à billes

H - Manomètre

I - Fenêtres pour circulation du liquide

J - Chicane cônique

K - Ligne pour retour du liquide

L - Réfrigérant

M - Sortie des gaz

N - Cyclône séparateur

O - Introduction d'huile

P - Presse étoupe

Q - Roulement à billes de l'arbre de turbine

R - Roue de l'arbre de turbine

S - Sortie d'huile et prise d'échantillons

T - Manteau extérieur

U - Indicateur de niveau

V - Manomètre

W - Débitmètre

X - Entrée d'air

Y - Arbre de turbine.

MODE OPERATOIRE

On introduit dans l'appareil, dont le volume total est de 40 l. environ, 28 litres d'huile.

Dans les cas où l'on a essayé des taux d'introduction d'air particulièrement élevés, le volume de l'huile était réduit à 20 l. pour éviter sa pénétration dans le système de condensation.

Le chauffage se fait par un brûleur à gaz.

Pour obtenir un réglage fin on fait passer de l'eau entre les doubles parois.

Le courant d'air est réglé par un pointeau et mesuré par un débit-mètre.

Pour changer la vitesse de la turbine, on change la roue sur l'arbre du rotor.

Les échantillons sont pris par le robinet S (fig. 4) : on commence par prélever une prise de volume égal au volume de la partie du tuyau joignant le robinet au réacteur, prise qu'on retourne au réacteur; puis on prend 40 à 50 cc. Cette prise est immédiatement refroidie sous l'eau courante.

On évite autant que possible l'interruption d'un essai. Si l'interruption s'impose, on refroidit avec de l'eau et on continue l'agitation pour abaisser la température à moins de 50° C. Si on cesse l'agitation en laissant l'huile se refroidir lentement, il y a coloration de la masse par suite de la décomposition des peroxydes, en l'absence d'oxygène.

B. LA VITESSE D'OXYDATION, FONCTION DE L'AGITATION ET DU DEBIT D'AIR

- TECHNIQUE D'EXPERIMENTATION ET D'ANALYSE

Nos buts étaient de :

1) Vérifier la corrélation linéaire entre l'Indice d'acide et le temps.

2) Evaluer l'influence du débit d'air et de la vitesse de la turbine sur la vitesse d'oxydation.

3) Evaluer l'efficacité de l'appareil pilote par rapport aux appareils de laboratoire.

L'huile employée était un gas-oil purifié de manière à avoir moins de 2 % d'aromatiques. On ajoutait une quantité d'huile d'amorçage à I.P. élevé de façon à avoir dans le mélange un I.P.= 2 et à éviter la période d'induction.

On chauffait à 130°-135°.

Les variables indépendantes sont le nombre de tours par minutes du rotor (R) et le débit d'air (A) en litres d'air par litre de liquide et par heure. Toutes les autres conditions étaient identiques dans tous les essais.

La corrélation linéaire fut contrôlée pour chaque paire de A et R par plusieurs essais dans divers domaines d'acidité. Ainsi, par exemple, pour la paire R = 625 t.p.m. A = 50 l/l. par heure, nous avons fait trois essais:

Exp.	5 b	dans le	domaine	d'acidité		8,1	à	11,2
"	4g	"	"	"	"	31,0	à	32,9
"	4j	"	"	"	"	40,2	à	42,8

Les gradients des droites de corrélation (égaux aux vitesses d'oxydation exprimées en unités d'I.A. par heure) sont calculés avec des limites de certitude de 95 %. On fait la moyenne des essais portant sur les mêmes valeurs de A et R. On en a calculé les limites de certitude de la moyenne.

Chaque oxydation comportait plusieurs essais généralement de 4 à 6, avec des valeurs différentes de A et de R; l'ordre était déterminé au hasard. Pour avoir des contrôles dans des domaines différents d'acidité, chaque oxydation était reprise dans l'ordre inverse. De cette façon nous croyons que les effets de l'acidité, s'il y en a, furent équilibrés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les valeurs choisies comme variables indépendantes sont :

R = 625, 1.140, 1.485 et 1.900 t.p.m.

A = 50, 100, 200 et 300 litres d'air par litre d'huile et par heure.

Les données sont présentées en groupes ayant la même valeur de R, donc dans un ordre qui diffère de l'ordre expérimental. Mais le numérotage des essais correspond à l'ordre expérimental.

Groupe A. R = 625 t.p.m.

1) R = 526 , A = 50

Temps. min.	I.A. par gr.		
	Exp. 5 b	Exp. 4 g	Exp. 4 j
0	8,09	30,99	40,24
15	8,88	31,35	40,87
30	9,32	31,76	41,18
45	10,06	32,19	41,39
60	10,85	32,54	42,48
75	11,21	32,91	42,78

2) R = 625, A = 100

Temps. min.	I.A. par gr.		
	Exp. 5 a	Exp. 4 h	Exp. 4 i
0	4.561	33,19	37,15
15	5.162	33,77	37,85
30	5.811	33,92	38,51
45	6.595	34,62	39,43
60	7.353	35,50	40,05
75	8.087	35,85	40,24

Groupe B. R = 1.140 t.p.m.

1) R = 1.140 A = 50

Temps. min.	I.A. par gr.				
	Exp. 4 c	Exp. 5 c	Exp. 3	Exp. 4 f	Exp. 4 k
0	1,25	12,40	19,7	25,19	43,78
15	2,02	13,02	-	26,50	44,06
30	2,19	13,74	-	27,08	44,87
45	2,84	14,47	-	27,85	45,91
60	3,49	15,20	23,7	28,91	45,97
75	4,44	16,00	-	29,34	46,73
90	5,16		-	30,11	46,73
120			26,3	-	-
180			29,1		
240			32,8		
300			35,4		

2) R = 1.140 A = 100

Temps. min.	I.A. par gr.		
	Exp. 4 d	Exp. 5 d	Exp. 4 e
0	5.155	16,00	16,74
15	6.051	16,98	18,46
30	7.157	18,19	19,68
45	8.227	19,82	21,16
60	9.812	20,92	22,62
75	11.02	22,48	23,96
90	12.92	-	25,19

3) R = 1.140 A = 200

Exp. 6 a

Temps (min.)	0	15	30	45	60	75
A.V. par gr.	6.646	7.910	9.331	10.832	12.590	14.810

Groupe C. R = 1.485 t.p.m.

1) R = 1.485 A = 50

Temps min.	I. A. par gr.	
	Exp. 6 c.	Exp. 2 1
0	27.911	3.832
15	28.849	4.243
30	29.900	4.611
45	30.433	5.224
60	30.600	5.870
75	30.894	6.494
90	-	6.892

2) R = 1.485 A = 100

Exp. 6 d

Temps min.	0	15	30	45	60	75
A.V. par gr.	33.709	34.723	36.293	37.545	38.862	40.159

3) R = 1.485 A = 200

Exp. 6 b

Temps min.	0	15	30	45	60	75
I.A. par gr.	15.761	17.629	19.53[illegible]	21.951	24.028	26.231

4) R = 1.485 A = 300

Temps min.	I. A. par gr.		
	Exp. 19 a	Exp. 19 b	Exp. 15 e
0	6.961	18.424	56.921
15	9.078	21.183	58.944
30	11.650	24.278	60.184
45	13.900	27.314	61.301
60	16.668	29.603	62.499
75		32.379	

Groupe D. R = 1.900 t.p.m.

1) R = 1.900 A = 50

Exp. 15 b

Temps (min.)	0	15	30	45	60	75
I.A. par gr.	15.968	17.473	18.440	19.288	20.193	21.090

2) R = 1.900 A = 100

Exp. 15 c

Temps (min.)	0	15	30	45	60	75
I.A. par gr.	22.770	23.921	25.490	26.916	28.594	30.159

3) R = 1.900 A = 200

Exp. 15 a

Temps (min.)	0	15	30	45	60	75
I.A. par gr.	4.104	5.716	7.522	10.163	13.222	15.968

4) R = 1.900 A = 300

Exp. 15 d

Temps (min)	0	15	30	45	60	75
I.A. par gr.	43.522	45.976	47.823	51.277	53.042	

VALEURS CALCULEES

n = nombre de degrés de liberté (nombre de paires de déterminations -2)

R_1 = coefficient de corrélation linéaire des I.A. comme fonction du temps.

P_1 = probabilité de la corrélation linéaire.

S_1 = Variance résiduelle de la droite de corrélation.

dS_1 = Limites de certitude de 95 % de la droite de corrélation (en unités d'I.A.).

b_1 = Gradient de la droite de corrélation (unité d'I.A. par heure).

db_1 = Limites de certitude de 95 % du gradient b_1.

$\overline{b_1}$ = moyenne des gradients.

$\overline{db_1}$ = limites de certitude de 95 % de la moyenne b_1.

GROUPE A. R = 625 t.p.m.

1) R = 625 A = 50

Exp.	N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
5 b		4	0.99569	1000:1	0.0153	0.34	2.54	± 0.33
4 g		4	0.99954	1000:1	0.0006	0.07	1.55	± 0.07
4 j		4	0.9803	1000:1	0.0482	0.61	2.08	± 0.58

2) R = 625 A = 100

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
5 a	4	0.99889	1000 : 1	0.00497	0.20	2.86	± 0.19
4 h	4	0.98534	1000 : 1	0.0394	0.56	2.19	± 0.53
4 l	4	0.98866	1000 : 1	0.0435	0.58	2.66	± 0.56

GROUPE B. R = 1140 t.p.m.

1) R = 1140 A = 50

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
4 e	5	0.98891	1000 : 1	0.0515	0.58	2.55	± 0.44
5 c	4	0.99936	1000 : 1	0.0029	0.15	2.89	± 0.14
3	4	0.99815	1000 : 1	0.157	1.1	3.1	± 0.26
4 f	5	0.99358	1000 : 1	0.0459	0.55	3.18	± 0.42
4 k	4	0.98203	1000 : 1		0.69	2.46	± 0.66

2) R = 1140 A = 100

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
4 d	5	0.9937	1000 : 1	0.L16	0.88	5.13	± 0.66
5 d	4	0.99753	1000 : 1	0.03712	0.54	5.47	± 0.51
4 [illegible]	5	0.99924	1000 : 1	0.0166	0.34	5.58	± 0.25

3) R = 1140 A = 200

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
6 a	4	0.994805	1000 : 1	0.1092	0.917	6.44	± 0.88

.../.

GROUPE C R = 1485 t.p.m.

1) R = 1485 A = 50

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
6 c	4	0.95481	100 : 1	-	-	2.36	-
21	5	0.99598	1000 : 1	0,01290	0,293	2.13	± 0.22

2) R = 1485 A = 100

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
6 d	4	0.99911	1000 : 1	0.01344	0.322	5.22	± 0.31

3) R = 1485 A = 200

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
6 b	4	0.99923	1000 : 1	0.03018	0.481	8.45	± 0.48

4) R = 1485 A = 300

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
19 a	3	0.99670	1000 : 1	0.03544	0.598	9.69	± 0.76
19 b	4	0.99912	1000 : 1	0.06029	0.683	11.21	± 0.65
15 e	3	0.99183	1000 : 1	0.1007	1.02	5.41	± 1.28

GROUPE D. R = 1900 t.p.m.

1) R = 1900 A = 50

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1	dS_1^2	b_1	db_1
15 b	4	0.99441	1000 : 1	0.0483	0.61	3.96	± 0.58

2) R = 1900 A = 100

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
15 c	4	0.99873	1000 : 1	0.02496	0.44	5.99	± 0.42

3) R = 1900 A = 200

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
15 a	4	0.9927	1000 : 1	0.3763	1.70	9.66	± 1.64

4) R = 1900 A = 300

Exp. N°	n	R_1	P_1	S_1^2	dS_1	b_1	db_1
15 d	3	0.9953	1000 : 1	0.1861	1.37	9.71	± 1.73

Moyenne des Gradients

R	A	n	$\bar{b}$	$\overline{S_1^2}$	$\overline{db_1}$
625	50	12	2.06	0.00122	± 0.30
625	100	12	2.57	0.00167	± 0.36
1140	50	22	2.84	0.001865	± 0.36
1140	100	14	5.39	0.002296	± 0.41

Le tableau ci-après résume les résultats précédents. Dans le groupes où il y a des répétitions $\overline{b_1}$ et $\overline{db_1}$ sont donnés à la place de b_1 et db_1 .

R. t.p.m.	A litr/litr/h	b ou $\overline{b_1}$ I.A./hr	db_1 ou $\overline{db_1}$ I.A./hr	$\frac{db_1}{b_1} \times 100$
625	50	2.06	± 0.30	14.6
625	100	2.57	± 0.36	14.0
1140	50	2.84	± 0.36	12.7
1140	100	5.39	± 0.41	7.6
1140	200	6.44	± 0.88	13.7
1485	50	2.13	± 0.22	10.3
1485	100	5.22	± 0.31	6.0
1485	200	8.45	± 0.48	5.7
1485	300	9.69	± 0.76	7.8
1485	300	11.21	± 0.65	5.8
1900	50	3.96	± 0.58	16.1
1900	100	5.99	± 0.42	7.0
1900	200	9.66	± 1.64	17.0
1900	300	9.71	± 1.73	17.3

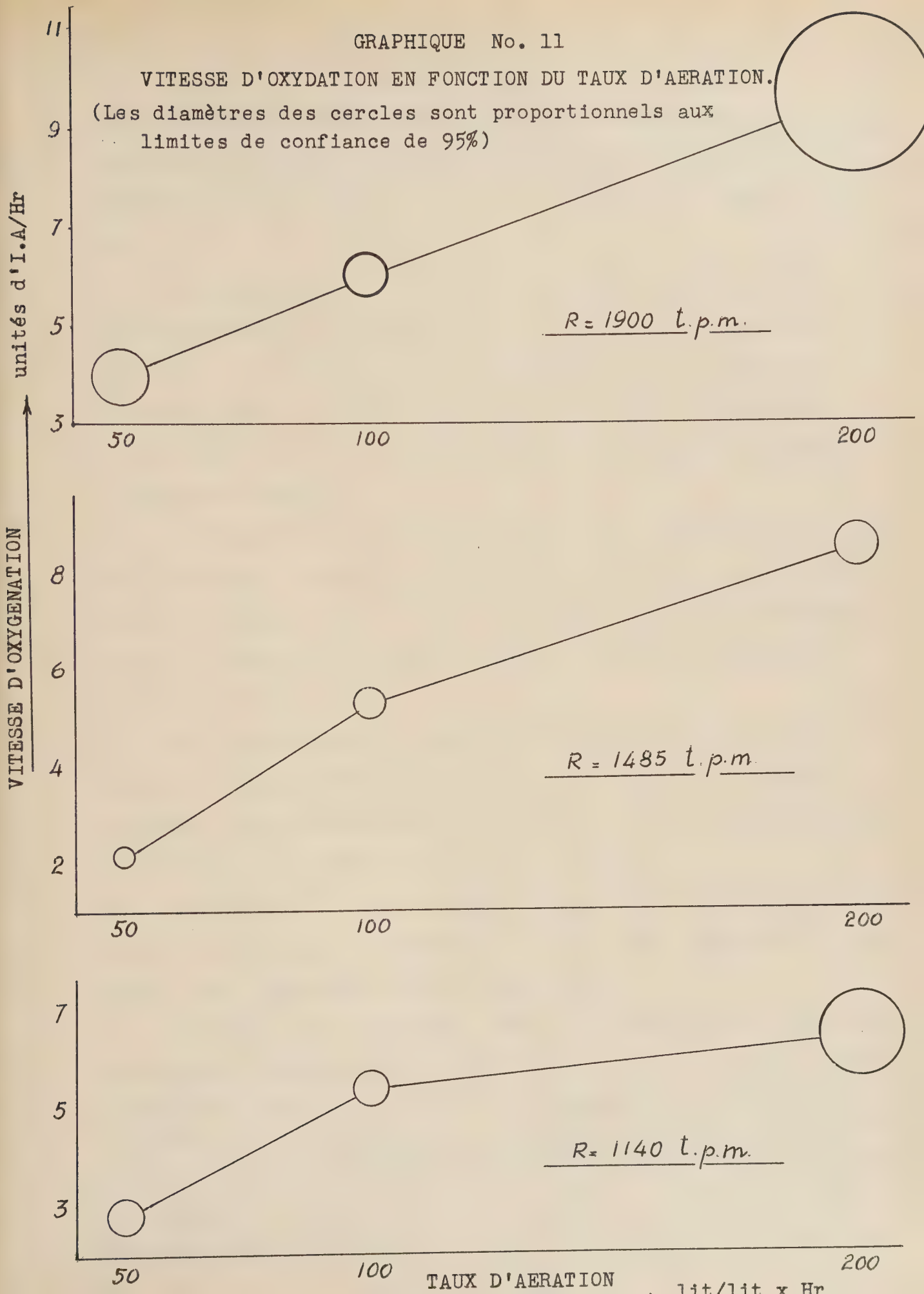
DISCUSSION DES RESULTATS

1.- La corrélation linéaire est uniformément très bonne (probabilité meilleure que 1000 pour 1). Les déviations qui correspondent à des niveaux de certitude de 95 % ne dépassent jamais 17 % de la vitesse d'oxydation et sont généralement bien plus basses. Par suite de la grande influence de la température on

GRAPHIQUE No. 11

VITESSE D'OXYDATION EN FONCTION DU TAUX D'AERATION.

(Les diamètres des cercles sont proportionnels aux limites de confiance de 95%)



peut s'attendre à une similitude encore plus forte dans les oxydations successives si on veille à ce que l'intervalle des températures pendant l'oxydation soit d'un ou de deux degrés au lieu de 5.

On conclut que les vitesses d'oxydation mesurées comme gradients des droites de corrélation des I.A. et des temps, relatives à des déterminations analytiques dans le domaine d'acidité allant de 8 à 60 peuvent servir pour mesurer d'une façon simple l'efficacité d'un réacteur d'oxydation dans des conditions données.

2.- La vitesse d'oxydation augmente avec l'intensité d'agitation et l'intensité d'aération (mesurées par R et A, respectivement). Quand on maintient une de ces variables constante en faisant croître l'autre, la vitesse d'oxydation tend vers une valeur limite (graphique 11).

Les essais pour les valeurs les plus élevées de R et A étaient rendus difficiles à cause de la tendance de l'huile à pénétrer dans le système de condensation . Nous n'avons donc pas pu atteindre les vitesses les plus grandes.

3.- Les vitesses dans les essais pilote sont moins grandes que dans les colonnes de laboratoire pour la même valeur de A, mais elles s'en approchent quand on augmente R.

Ci-après une comparaison entre les oxydations en colonne et en appareil pilote pour la plus grande valeur de R essayée (1900)

Temp. °C	A lit/lit/hr	Unités d'I.A. par heure colonne	Unités d'I.A. par heure pilote	Rapport d'efficacité en %
130-135	50	4,34	3,96	91,5
130-135	100	7,4	5,99	81,0

.../.

Dans les colonnes, toutefois, il est difficile de dépasser A = 50 à cause de la formation de mousse. Dans l'appareil pilote par contre, il est facile d'augmenter A et par conséquent la vitesse d'oxydation. Ainsi, par exemple, pour R = 1485, A = 200 on obtient 8,5 unités d'I.A./heure - valeur qui dépasse de beaucoup toute valeur mentionnée dans la littérature ou obtenue par nous dans des colonnes de laboratoire.

Pour conclure, un réacteur du type que nous venons de décrire permet une oxydation efficace de gas-oil en employant de l'air à basse pression. La facilité d'établir l'efficacité devrait permettre un perfectionnement graduel quant à la vitesse d'oxydation, et la consommation d'énergie.

IV.- APPLICATION DES REACTIONS D'OXYDATION

Si dans l'oxydation des hydrocarbures liquides on enlève après chaque cycle d'oxydation -opération conduite jusqu'à I.A. = 15 à 20- une partie des produits polaires et retourne une autre partie avec les hydrocarbures non-attaqués pour une nouvelle oxydation -on finit toujours par oxyder la totalité des hydrocarbures contenus dans le gas-oil.

Si on cherche à préparer seulement des acides gras, on enlève après chaque cycle les acides formés en saponifiant à l'alcali chaud et concentré. L'huile restante est retournée dans l'appareil d'oxydation et on ajoute une quantité de gas-oil frais égale à la quantité enlevée par l'oxydation et la saponification. On réussit à oxyder entre 5 % et 30 % à chaque cycle. Si le gas-oil initial est suffisamment purifié, la réaction ne s'arrête pas. Nous avons

pu effectuer une série de 15 cycles consécutifs.

La nature des produits isolés et leurs proportions relatives dépendent du régime de l'oxydation et du mode de traitement de l'huile oxydée. C'est ainsi qu'en arrêtant l'oxydation lorsque l'huile présente un indice d'acide d'environ 30, en enlevant alors les acides libres à l'alcali à température ordinaire et en distillant le résidu sous vide, on obtient une fraction lourde, riche en groupes esters.

Si on retourne le distillat à l'oxydation, on finit par obtenir à partir du gas-oil d'origine 2-6 % d'acides solubles dans l'eau, 35-40 % d'acides insolubles et 45-55 % d'huile -ester lourde, fraction qui n'apparaissait pas dans le traitement précédent.

Par un choix judicieux du mode opératoire, on peut faire varier dans de larges limites les proportions d'acides, alcools, esters et hydrocarbures non saturés obtenus. Toutefois on ne peut jamais éviter complètement la formation d'acides gras.

HYDROPEROXYDES ET DERIVES SULFONES

L'oxydation peut être conduite de manière à atteindre des indices de peroxydes de 20-25 pour des acidités de 8 à 12. A ce moment les hydroperoxydes sont les principaux constituants de l'huile oxydée.

Tous les produits d'oxydation dont nous avons parlé précédemment, résultent de la décomposition des hydroperoxydes dans le milieu réactionnel.

Mais on peut aussi envisager de provoquer cette décomposition en présence de corps étrangers au gas-oil, capables de capter les

radicaux libres R. et ROO• formés à partir des hydroperoxydes.

Nous avons étudié, en particulier, la réaction du bisulfite de sodium qui fournit facilement des radicaux libres avec les peroxydes formés dans le gas-oil; nous avons pu établir qu'il se forme des acides alkane-sulfoniques et des alkylsulfates de sodium.

Il est facile d'imaginer les réactions en chaîne conduisant à ces produits, mais nous noterons que les réactions globales, qui sont les seules que nous ayons établies (29) et qui précisent les conditions dans lesquelles se forment respectivement les acides sulfoniques et les esters sulfuriques.

1. $ROOH + 2\ NaHSO_3 = RSO_3H + Na_2SO_4 + H_2O$
2. $ROOH + NaHSO_3 = ROSO_3Na + H_2O$

ALKANE-SULFONATES DE SODIUM

Dans une quantité de solution de bisulfite de sodium à 200 g. par litre calculée de manière à disposer d'un excès de 30 % de $NaHSO_3$ par rapport à l'équation 1), on introduit en agitant l'huile peroxydée brute ou lavée à l'alcali à froid. L'introduction se fait en 10 à 20 minutes; la réaction est très exothermique, on refroidit de manière à ce que la température du mélange ne dépasse pas 40°, on maintient ensuite l'agitation pendant encore 10 minutes et on laisse reposer. Il apparait 3 couches : la couche supérieure est de l'huile qui peut retourner à l'oxydation, la couche inférieure saturée de sulfate de sodium est rejetée; les acides sulfoniques se trouvent dans la couche intermédiaire à côté d'hydrocarbures et de sels minéraux. On neutralise cette couche avec NaOH 15 % jusqu'à pH = 8; il apparait une couche hydrocarbonée qu'on sépare. On extrait plusieurs fois la solution aqueuse au benzène, puis on évapore à sec au bain-marie. Les sulfonate sont extraits du résidu .....

à l'alcool isopropylique; on les isole par évaporation de cet alcool. Ils sont complètement solubles dans l'eau.

ALKYL-SULFATES DE SODIUM

On introduit dans l'huile peroxydée une quantité de solution de bisulfite à 50-80 g. par litre, calculée d'après l'équation 2) Après réaction et repos, s'il n'apparait pas trois couches comme précédemment, on ajoute 1 % d'isopropanol et 4 % de NaCl par rapport au poids de la solution aqueuse. On continue ensuite comme pour la préparation des alkane-sulfonates.

Le tableau IX rassemble un certain nombre de résultats obtenus avec un gas-oil oxydé à 130-135°, lavé à la soude caustique à froid et présentant un I.P. de 16,3.

TABLEAU IX

Exp. N°	1	2	3	4	5
Mols $NaHSO_3$/56.000 unités I.P.	2,5	2	1,5	1,5	1
Mode d'addition	Huile dans $NaHSO_3$	ibid	ibid	$NaHSO_3$ dans huile	ibid
I.S. du produit actif	32,5	47,3	70,4	120,3	191,2

Ces réactions du bisulfite de sodium sur les hydroperoxydes sont très générales; elles s'appliquent non seulement aux dérivés des gas-oils, mais aussi à ceux du kerosene et des white-oils, c'est-à-dire à tous les hydrocarbures de C_{10} à C_{30}.

Il apparait par ailleurs que la formation de produits sulfonés possédant les liaisons C-S et C-O-S n'est pas la seule possibilité que donnent les hydroperoxydes d'introduire des groupes polaires dans les hydrocarbures. Le passage par les hydroperoxydes peut donc devenir une technique courante pour la transformation des hydrocarbures contenus dans les pétroles, en dérivés

V - CONCLUSION

-I-

Nous avons trouvé que les gas-oils de toutes origines, après raffinage à l'acide sulfurique pour éliminer la majeure partie des composés sulfurés et abaisser la teneur en aromatiques à moins de 5 %, s'oxydent rapidement par action de l'air entre 110° et 140° C.

Nous avons suivi l'évolution de cette oxydation en mesurant de nombreux indices et en traçant les courbes indice-temps pour les groupements fonctionnels les plus importants. Nous avons constaté que l'allure générale de toutes ces courbes reste toujours la même.

Les hydroperoxydes sont formés avant tous les autres composés fonctionnels, leur teneur passe par un maximum qui peut atteindre une valeur représentant la conversion de 10 % des hydrocarbures. La réaction d'oxydation ne s'arrête pas tant que la teneur en hydroperoxydes égale ou dépasse une teneur correspondante à l'indice de peroxyde de valeur 1.

La teneur en acides croît constamment et linéairement. Elle peut atteindre des valeurs qui correspondent à une conversion de plus de 50 % des hydrocarbures en un seul cycle.

La teneur en esters évolue parallèlement à celle des acides, les deux indices respectifs sont à peu près égaux.

La teneur en alcools croît rapidement au commencement de l'oxydation; lorsque la teneur en peroxydes passe par un maximum, l'indice d'hydroxyle cesse de croître et reste constant.

La teneur en groupements alcooliques libres correspond à une conversion de 5 à 9 % des hydrocarbures selon le type de l'huile et les conditions d'oxydation.

Les teneurs en groupements carbonyles et en groupements éthyléniques (indice de carbonyle et indice d'iode) suivent celles des alcools dans leur évolution et sont du même ordre de grandeur.

-II-

Les oxydations sont des réactions autocatalytiques qui ne dépendent que du maintien d'une concentration suffisante en hydroperoxydes.

L'introduction dans l'huile d'un peu d'hydroperoxydes suffit pour éliminer toute période d'induction. Les hydrocarbures aromatiques, formant des phénols antioxydants par réaction avec les peroxydes provoquent, quand leur concentration initiale est suffisante, l'arrêt à un moment donné de la réaction. Les savons métalliques de K, Mn, Ca, Pb, généralement considérés comme catalyseurs d'oxydation n'agissent que par précipitation et élimination des antioxydants formés, hors du système réactionnel. Avec des gasoils d'une teneur initiale en aromatiques moindre de 2%, leur effet est nul.

Nous avons étudié la vitesse d'oxydation dans des appareils où l'air est, soit subdivisé par passage à travers un barboteur, soit mélangé avec le liquide par un agitateur à turbine. Nous avons établi par l'emploi des méthodes statistiques que, pour un groupe donné de conditions, la vitesse d'oxydation est définie d'une façon unique par le coefficient de la droite temps-indice acide ou temps-indice de saponification.

Ce coefficient peut servir par conséquent à définir l'efficacité globale d'un appareil d'oxydation. La vitesse augmente beaucoup avec la température et à une température donnée augmente avec le taux de passage de l'air et avec l'intensité de la dispersion, en tendant toutefois vers un maximum.

-III-

Les produits d'oxydation peuvent être extraits tels quels ou soumis à des transformations complémentaires. Parmi le grand nombre de types de composés hydrocarbonés dont la synthèse serait possible, par cette voie, nous avons isolé et étudié les produits ci-après : acides gras libres, acides gras combinés, huiles neutres, huiles esters lourdes. Par ailleurs, par interaction entre les hydroperoxydes formés au cours de nos réactions et du bisulfite de sodium, nous avons réalisé une synthèse nouvelle des acides alkane-sulfoniques et des esters alkylsulfoniques:

1. $ROOH + 2\ NaHSO_3 = RSO_3H + Na_2SO_4 + H_2O$
2. $ROOH + NaHSO_3 = ROSO_3Na + H_2O$

On mélange l'huile peroxydée telle qu'on l'obtient par oxydation avec une solution de bisulfite. Le produit se trouve dans une couche aqueuse qui se sépare.

Ces réactions nouvelles sont à la base d'une technique dont la réalisation industrielle est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1)	Charles E. Frank	Hydrocarbon autoxidation Chem. Rev. 46 I (1950) 155
(2)	B.I.O.S.	Final Report n° 1560
(3)	B.I.O.S.	Final Report n° 478
(4)	Az. Nept. Khoz.	N° 11 (131) 67
(5)	Tyoutyounikov & al.	Technologie des huiles, Moscou 1950.
(6)	G.C. Petrov	"Acides gras synthétiques" Moscou 1944
(7)	V.K. Tziskovskii	J. Chim. Appl. (U.S.S.R.) XXIII (1950) 754
(8)	Bechkovskii & Vassilyeva	Neftyanol Khoz. 1935, 65
(9)	Schatsov Zarek	Textil. Prons. 11 (4) 48
(10)	P. Chorigin & P. Krechkov	J. Chim. Gen. (U.S.S.R.) LXV (1933) 825
(11)	Burwell	Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 204
(12)	U.S.P.I.	690, 768-9; 2,237,301; 2,606,890.
(13)	Plissoff	Bull. Soc. Chim. Fr. 1935 2 1349 1936 3 1274-1290 129
(14)	B.I.O.S.	Misc. Report n° 26
(15)	B.I.O.S.	Final Report n° 748
(16)	Matiello	"Decorative and Protective Coatings" Vol. V, p. 231
(17)	Ind. Eng. Chem.	Anal. Ed. 13, 787
(18)	Brevets Israéliens	N° 6616, N° 6587, n° 6588
(19)	Trans. Fer. Soc.	42 (1946à 99-398
(20)	Kharasch	J. Org. Chem. 1950, 748-775
(21)	A. Danilovitch and E. Dianina	Masloboino Zhirovoe Delo 1935 1 p. 15
(22)	V.K. Tziskovskii & al.	J. Chim. Appl. (USSR) XXIII (1950) 10001
(23)	V.K. Tziskovskii & al.	Ibid - XXIV (1951) 672

.../.

(24) Azarli Naftyanol — Khoz. Jan. 1934

(25) K.A. Brownlee — Industrial Experimentation, H.M.S.O. London

(26) Allox Corporation — U.S. 1690768 & 1690769

(27) J.C.S. (1948) — 2303

(28) J. Am. Chem.Soc. 57 — (1935) 56-61

voir aussi

S. Siggia — Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, John Wiley & Sons - 1949

(29) Brevet Français 1017017

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ:

Reactions en Phase Liquide entre Radicaux Libres
Inorganiques et Molécules Organiques

Vu et approuvé
A Paris le 25 *Novembre* 1954
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. PÉRÈS

VU
et Permis d'imprimer:
Le Recteur de
l'Académie de Paris
J. SARRAILH